窒素酸化物排出削減対策技術の導入に係るガイドライン

株式会社エックス都市研究所

公益財団法人国際環境技術移転センター

目 次

はじめに

この「窒素酸化物排出削減対策技術の導入に係るガイドライン」は環境省からの請負業務として、株式会社エックス都市研究所が実施した「日本モデル環境対策技術等の国際展開に基づく環境技術普及のための調査業務」の一環としてまとめたものに、公益財団法人国際環境技術移転センターが一部加筆したものです。

中国では、2011 年から始まった第 12 次五カ年計画において窒素酸化物が新たに排出総量規制の対象に加えられたことにより、窒素酸化物削減対策について急速に関心が高まってきています。日本では、第 1 章で紹介しているとおり、1940 年代後半からの経済復興・高度経済成長ののち、1970 年代ごろより大気汚染物質に対する対策が取られ始め、1981 年より固定発生源からの窒素酸化物に対する総量規制が開始されました。こうした窒素酸化物削減対策については、発生抑制や排煙脱硝の技術のみならず、燃料の改善や転換、運転管理技術の向上など、総合的な取組みが行われてきました。このような日本の経験をこれから同じように窒素酸化物対策に取り組もうとしている中国において活用していただくため、削減対策技術の導入にまとめたものがこのガイドラインです。

今回の改訂では、新たにガラス製造業の分野をガイドラインに加えるとともに、2013 年度に湖北省武漢市における小型石炭焚き工業用ボイラ、ガラス製造業分野のモデル企業を対象として作成したケーススタディーの成果を第 2 章、第 4 章へ追記しています。

このガイドラインは、中国の地方政府環境保護局の担当官を読者として想定しており、担当官が固定発生源に対して立ち入り検査や対策のアドバイスを行う際、窒素酸化物の削減対策技術・運転管理技術の種類、それらの特徴、削減効果等の基礎知識の一助となれば幸いです。

このガイドラインの第 3 章「業種別 NOx 排出対策技術・運転管理技術」については、平成 9 年と平成 11 年に環境庁が監修した「開発途上国の大気汚染問題に係る固定発生源対策マニュアル」電力業編、鉄鋼業編、セメント製造業編、及び、平成 13 年に環境省が監修した同マニュアルのガラス製造業編の窒素酸化物削減対策に関する部分を抜粋（ガラス製造業編の排ガス脱硝については一部加筆）しています。

また、具体的な窒素酸化物削減技術情報として、巻末に参考資料として、平成 22 年に財団法人国際環境技術移転研究センター（現公益財団法人国際環境技術移転センター）が作成した「窒素酸化物削減に関する技術リスト」を掲載しています。

最後に、このガイドラインが日中の環境ビジネスの更なる発展の一助となることを希望するとともに、ガイドラインの作成にあたりご協力いただいた関係者の皆様に心より御礼申し上げます。

2014 年 3 月

公益財団法人国際環境技術移転センター

1.　日本における窒素酸化物排出削減対策の概要

1.1 日本における大気汚染問題の歴史的推移

日本における大気汚染問題の源流は、1880～1890 年代に遡るといわれている。この時代、明治維新政府による「殖産興業政策」のもとに工業近代化がすすめられ、足尾銅山、別子銅山、日立銅山などで、精錬工程からの硫黄酸化物による農作物被害などが発生している。このほか、東京深川でのセメント工場からの粉じん問題なども記録されている。

1910 年代になると神奈川県、大阪府、福岡県などの工業都市で、製鉄業等を中心とした重工業化に伴い石炭の燃焼による大気汚染が進行した。1920～1940 年代には製鉄業や機械工業等の重工業を中核とした産業活動が一層活発化する一方、農村地域から都市へ人口が流入して、都市の生活環境が悪化し、公害問題が次第に社会問題化してきた。

第二次世界大戦で日本の工業生産施設はほとんど破壊されたが、1950 年以降、経済は急速に復興・成長を示した。1960 年に発表された「所得倍増計画」に基づく高度経済成長政策によって鉱工業発展はさらに加速され、また、大規模な石油コンビナート、製鉄所などの建設が進められた。この時期、工業都市を中心に石炭燃焼に伴うすす・粉じん、硫黄酸化物による大気汚染が顕著となり、その後、燃料が重油に移るにしたがって、硫黄酸化物による汚染が進んだ。四日市市の大気汚染問題は、日本の公害史上でも特に著名なものであるが、1963 年 3 月の四日市市磯津地区での測定結果では、1ppm 近くの濃度が 12 時間連続して記録されている。

1970 年は、公害問題がマスメディアに次々と取上げられ、国民の関心事となった。きっかけとしては、この年の５月に起きた東京都牛込柳町交差点付近の鉛汚染問題をあげることができよう。交差点周辺の住民を対象とした民間の医療団体の調査により、鉛中毒の恐れがあることが指摘され社会的な問題となった。この事件を契機に、日本ではガソリンの鉛添加量の低減、さらには世界に先駆けてガソリンの無鉛化が進むこととなった。これはその後の三元触媒による自動車排出ガスの窒素酸化物対策につながっていくこととなる。また、７月には、東京都杉並区立正高校で大気汚染による健康被害が発生した。この日、高校の校庭で活動中の生徒が、せき、めまい、目の痛み、吐き気などを訴え重症者は救急病院に搬送された。近くに設置されていた東京都の光化学オキシダント連続測定器では高濃度が記録されており、光化学反応によって引起こされた大気汚染公害の疑いが濃いとされた。この事件もマスメディアで大きく取上げられ、この年の 12 月の臨時国会（公害国会）での公害対策の集中審議のきっかけになったといわれている。日本の首都で発生したこの２つの事件は、日本の公害対策の進展に大きな影響を与えただけでなく、大気汚染防止の重要課題に大きな変化をもたらすこととなった。つまり、これまでは、工場・事業場からの降下ばいじん、すす・粉じん、硫黄酸化物、自動車排出ガスの一酸化炭素が大気汚染対策の主要課題であったが、この時点から窒素酸化物が関心の対象になり始めた。1973 年には二酸化窒素の環境基準（日平均値 0.02ppm）、光化学オキシダントの環境基準（時間値 0.06ppm）が設定され、この達成に向けて工場・事業場、自動車それぞれに窒素酸化物の排出規制が展開されてい

った。

1970 年はアメリカで、1970 年大気清浄法改正案（マスキー法）が提案され成立した年でもある。この規制の内容は、おおむね 5 年後から一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物の許容排出量を１０分の１まで下げるというもので、当然、輸入車（日本からアメリカに輸出される自動車）にも適用されるというものであった。技術的には窒素酸化物の低減が極めて困難と見られていたが、日本の自動車メーカーはこの規制値をクリヤーするための技術開発に取組み、アメリカが窒素酸化物のこの規制をキャンセルする中で日本では同じ水準の規制（1978 年規制 : 日本版マスキー法）を実施していくこととなった。

その後、1978 年に二酸化窒素の環境基準が見直され、日平均値 0.04ppm から「日平均値が 0.04ppm から 0.06ppm までのゾーン内又はそれ以下」と改められた。この過程で賛否をめぐって社会的に大きな関心を集め、その後、窒素酸化物対策にマスメディアからの注目が集まることとなった。また一方では、燃料対策、排煙脱硫装置の普及により硫黄酸化物汚染に改善がみられ、1970 年代後半以降、徐々に窒素酸化物対策の重要性が増していった。

1975 年から 1985 年頃にかけて、工場・事業場の窒素酸化物対策として、全国一律の施設種類ごとの濃度規制、汚染の著しい地域での総量規制が実施され、一般環境大気測定局（道路の影響の少ない地点）での二酸化窒素の環境濃度は徐々に改善していった。環境基準非達成地点として残されたのは、東京、横浜、川崎、大阪、神戸、名古屋などの大都市の幹線道路沿いであった。そこで、これ以降、自動車排出ガスの窒素酸化物対策が徐々にクローズアップされ日本の大気汚染対策の主要課題となった。

2000 年代後半になって、ようやく大都市の幹線道路沿いでの二酸化窒素濃度にある程度の改善傾向が見られるようになり、日本での大気汚染問題は、光化学オキシダント対策、ディーゼル排気微粒子対策などへと関心が移ってきている。

1.2 日本における大気汚染対策（法令整備）の変遷

1.2.1　重工業の発展に対応した大気汚染対策

1900 年代半ばからの重工業化に伴い全国の主要な工業都市で大気汚染が進行したが、これに対してまず地方自治体レベルでの対策が国レベルでの対策に先行して実施された。大阪府では、1891 年に煙突建設に対する規制が大阪府令として出され、煙突の設置に際してはその仕様書及び場合によっては周囲 60 間（約 108m）内の住民の承諾書を提出することが規定されていた。この規定はその後「製造場取締規則」と改められ、1920 年には「工場取締規則」となった。

また、神奈川県では 1907 年に最初の「製造工場取締規則」が制定され、1916 年には「工場取締規則」の公布によって、「有毒ガス、悪臭もしくは音響を発し又は著しく粉じんを飛散する」工場、「危害を生じ又は健康を害しもしくはそのおそれのある」工場に対して取締が実施される

こととなった。

一方、国レベルでは、1911 年に「工場法」が制定・公布され、一定規模以上の工場の立地が許可制になり、操業についても種々の監督処分を行なえる仕組みが設けられた。

1932 年には、大阪府で「煤煙防止規則」が施行され、翌年には京都府で同様の規則が発令されている。このような規則の発令には至らなかったものの東京や神奈川県といった大都市においても大気汚染防止のための様々な施策が同時期にとられている。

1.2.2 高度経済成長期の大気汚染対策　～地方自治体レベルの取組～

1940 年代後半からは経済復興・高度経済成長の時代に入っていく。ばい煙等による大気汚染やそれによる被害が表面化し始めた 1949 年に東京都で「工場公害防止条例」が制定されたのを皮切りに、1950 年に「大阪府事業場公害防止条例」、1951 年に「神奈川県事業場公害防止条例」、1955 年には「福岡県公害防止条例」が次々に制定された。このように条例を通じて各地方自治体はそれぞれ独自の立場から大気汚染防止対策に取組み始めた。これらの条例は、主に特定の工場や事業場から発生する騒音、振動、粉じん、ばい煙、廃水等による周辺への被害の防止を目的としたものであり、公害関連施設の設置に際しての許認可制、事前届出義務、改善命令、操業停止命令などを備えていたが、具体的な大気汚染物質の排出基準等は設けられていなかった。

大気汚染について最初に排出規制基準が設定されたのは、1955 年の東京都の「ばい煙防止条例」である。この条例では、ばい煙は「燃焼に伴って空気中に飛散するすす、もえがら等の可視物質」と定義され、濃度の測定方法、濃度基準が定められた。さらに、この基準の違反者に対する警告、立入検査、改善命令や命令違反への罰則の適用などの規定が設けられ、現在の公害規制法の原型が形成された。この東京都の「ばい煙防止条例」を皮切りに、1950 年代半ばで全国各地の地方自治体で大気汚染防止にかかる条例が制定された。

この時代、地方自治体レベルでの取組として特筆すべきものとして、「公害防止協定」を挙げることができる。1964 年に横浜市は同市根岸臨海工業用埋立地に進出予定の火力発電所との間で、「公害防止協定」を締結した。公害防止協定の先駆は、1952 年に島根県がパルプ工場及び紡績工場との間で結んだ「公害の防止に関する覚書」であると言われているが、横浜市が結んだ「公害防止協定」には次のような特徴を備えていた。

① 大気汚染の現況と将来の予測値などの科学的データを基にして、世論を背景として結ばれたものであった。
② 用地の分譲に絡めて企業の建設計画及び公害防止計画を提出させ、それに対して市が申し入れを行い、それを企業が応諾する形をとった。
③ 市による申し入れの内容を出来るだけ具体的に示した。

このような手法による「公害防止協定」が成功をおさめたことで、この方式は「横浜方式」と呼ばれ、その後公害防止条例等の法的措置とともに、地方自治体による環境保全・公害防止施策

の重要な手段として広く全国に普及していった。現在、日本では高度な窒素酸化物対策として排煙脱硝装置が千数百基設置されているが、これは、大気汚染防止法や地方自治体の公害防止条例の規制基準に適合するためのものではなく、公害防止協定に基づくものが多いといえる。

1.2.3 高度経済成長期の大気汚染対策 ～国レベルの取組～

1962 年に成立した「ばい煙規制法」は、大気汚染の著しい地域を規制対象地域として指定し、その指定地域内においてばい煙発生施設を設置する場合には届出を要するものとするとともに、ばい煙発生施設から排出されるばい煙の濃度が規制基準を超える場合には、構造改善等を命令する仕組みとなっていた。一方、自動車排出ガスは規制対象となっていなかった。本法に基づいて、東京、川崎、大阪、四日市、北九州等の主要な工業都市のほとんどが規制対象地域に指定され、規制が実施された。

ばい煙規制法は、「ばい煙発生施設」に対する規制措置により、当時最も問題となっていた降下ばいじんによる大気汚染の緩和に一定の役割を果たしたものの、石炭から石油への大規模なエネルギー転換に伴って発生した硫黄酸化物や自動車排出ガスに対しては、適切な措置をとるには不十分であったため、これらによる大気汚染がより深刻化していくこととなった。

1967 年には、公害対策基本法が制定された。1950～1960 年代にかけて国レベルでは、前述した「ばい煙規制法」をはじめとして、「公共用水域の水質の保全に関する法律（1958 年）」や「工場排水等の規制に関する法律（1958 年）」等による発生源の排出規制や公害防止事業団（1965 年設立）による公害防止施設に対する助成や優遇措置等が実施される一方、地方自治体レベルでも公害防止条例による規制措置や公害防止協定による対策の推進が実施されてきた。しかし、これらの対策はいずれもどちらかと言えば応急的、個別的な措置であった。そこで、公害対策を総合的かつ計画的に推進する体制の整備を行なうため、公害の範囲や国・地方公共団体・事業者の責務あるいは対策のあり方等に関する基本原則を明確にする必要があるとの認識の高まりを受けて公害対策基本法が制定された。

公害対策基本法は、公害対策を総合的に推進すること、国民の健康を保護し生活環境を保全することを目的として、事業者、国及び地方公共団体の責務を明確にし、公害防止のための基本的施策を示すなど基本原則を定めたものである。特に、公害防止のための基本的施策として掲げられた以下の項目は、その後の日本の公害問題解決に重要な役割を果たしたということができる。

(a) 公害防止のための規制措置の整備強化

(b) 環境基準の設定

(c) 公害防止計画の策定

(d) 公害紛争処理制度及び被害救済制度の確立

この法律は、1993 年に地球環境問題への対応を可能とすべく規定等の追加や改正が行なわれ

「環境基本法」として現在に受継がれている。

1968 年には、公害対策基本法の趣旨を受けて「ばい煙規制法」が全面的に見直され、「大気汚染防止法」として制定された。新たに盛り込まれた項目は次のとおりである。

(a) 事前予防の見地からの指定地域の拡大

(b) 排出基準の設定方式の合理化（いわゆるＫ値規制方式の導入）

(c) 特別排出基準の設定（新設施設に対する厳しい基準）

(d) 緊急時における措置の強化

(e) 自動車排出ガスの許容限度の設定

1.2.4 公害国会での対策強化 （1970 年～）

1968 年の「大気汚染防止法」制定以降も、引続く日本の高度経済成長によってばい煙等の排出は増大し、大気汚染問題は全国各地に広域化する様相を呈していた。また、光化学スモッグ事件、鉛汚染事件あるいはフッ化水素による大気汚染問題など大気汚染自体も多様化し、さらに深刻の度を高まりつつあった。このような広域化・多様化する大気汚染問題に対応していくため、1970 年に行なわれた第 64 回国会（いわゆる「公害国会」）で、次のような事項を主な改正点とする大気汚染防止法の改正が行なわれた。

（a）目的の改正（経済調和条項の削除）

（b）規制対象地域の全国への拡大（指定地域制の廃止）

（c）規制対象物質の拡大（有害物質、粉じん、自動車排出ガス）

（d）都道府県知事に対するばいじん、有害物質に係る上乗せ基準設定の権限の付与

（e）ばい煙に係る排出基準違反に対する直罰制度の導入

（f）排出基準に対する継続的な違反者に対する施設の使用一時停止命令の導入

（g）燃料使用規制の導入

（h）粉じん発生施設に対する規制

（i）緊急時の措置の強化（緊急措置命令、交通規制の要請等の追加）

この大気汚染防止法の全面的改正によって、法律による窒素酸化物の規制がスタートすることになった。すなわち、大気汚染防止法の規制対象物質として、固定発生源からの「有害物質」のひとつとして、また「自動車排出ガス」のひとつとして窒素酸化物が指定され、規制の枠組みに組込まれた。

1.2.5 環境基準の設定の推移

環境基準は、公害対策基本法（現在では環境基本法）で「人の健康を保護する上で維持されることが望ましい基準」と規定され、また「政府は、公害の防止に関する施策を総合的かつ有効適切に講ずることにより、環境基準が確保されるように努めなければならない」と定められている。

大気環境基準の設定は、1969 年の「硫黄酸化物にかかる環境基準」を皮切りに、対象物質の追加・拡大及び基準の強化等がこれまで順次行なわれてきている。（表 1.2-1参照）

表 1.2-1 大気環境基準設定の推移

1969 年	硫黄酸化物（SOx）に係る環境基準の設定
1970 年	一酸化炭素（CO）に係る環境基準の設定
1972 年	浮遊粒子状物質（SPM）に係る環境基準の設定
1973 年	二酸化窒素及び光化学オキシダントに係る環境基準の設定 硫黄酸化物に係る環境基準の改定　（二酸化硫黄にかかる環境基準へ）
1978 年	二酸化窒素に係る環境基準の改定
1997 年	ベンゼン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンに係る環境基準の設定
1999 年	ダイオキシン類に係る環境基準設定　（ダイオキシン類対策特別措置法）
2001 年	ジクロロメタンに係る環境基準の設定
2009 年	微小粒子状物質に係る環境基準の設定

1.2.6 工場・事業場の総量規制の導入

当初、濃度規制として始まった硫黄酸化物の規制は、次いで個別の排出源における排出量を煙突の高さに応じて規制する「K値規制方式」に移行し、その後逐次、規制の強化が実施されていった。しかしながら、工場・事業場が密集している地域では、環境濃度の改善が十分でなく環境基準の達成までに至らなかった。そこで 1974 年 5 月に大気汚染防止法が改正され、「総量規制方式」が導入された。この規制では、一定の地域内で、工場・事業場から排出される大気汚染物質の許容総量を科学的に算定し、これ以下に排出量を抑えるよう個別発生源の規制を行なうものである。この方式による対策が進むにつれて、全国的に二酸化硫黄による大気汚染は徐々に改善されていった。

窒素酸化物に係る総量規制制度は、1974 年に法改正がなされた時点でもその必要性についての議論があったが、工場・事業場のみならず自動車も含めた発生源の多様性や燃焼用空気中の窒素に起因する複雑な排出特性、さらには大気中での NO から NO_2 への変化等により、汚染予測手法・規制手法が二酸化硫黄に比べて複雑なものとなることから、総量規制の導入までにさらに検討を要することとなった。

窒素酸化物の総量規制の導入に向けて、1974 年より汚染予測手法の検討を始めとして、窒素酸

化物低減技術開発状況の調査及び評価、規制手法等についての検討が行なわれた。1979 年からは高濃度汚染の 6 地域（東京都特別区等、横浜市等、名古屋市等、大阪市等、神戸市等及び北九州市等）で 1985 年度（当時、環境基準の達成期限として設定されていた年限）における大気環境濃度のレベルを検討するための調査が行なわれた。これらの調査の結果、3 地域（東京特別区等、横浜市等、大阪市等）で、1981 年に総量規制が導入された。

この 3 地域では、翌 1982 年に「総量削減計画」が策定され、環境基準の 1985 年 3 月における確保を目途として排出負荷量を 20～30%削減する目標が定められ、これに基づき一定規模以上の工場・事業場単位で総量規制基準が適用されることとなった。

この結果、これらの地域内における固定発生源からの排出量は着実に削減され、1985 年度の排出量は各地域とも 1975 年度の 6 割以下にまで減少することとなった。しかし、このような固定発生源からの窒素酸化物の排出削減にもかかわらず、大気環境濃度の改善は十分ではなく、特に、自動車排出ガス測定局を中心に環境基準非達成が多く見られた。そこで、1980 年代半ば以降は、自動車を中心とする対策の更なる強化が進められることとなった。

1.2.7 自動車 NOx 法、自動車 NOx・PM 法

1980 年代を通して、車両ごとの自動車排出ガス規制（単体規制）の逐次強化にもかかわらず、自動車交通量の増大や貨物車両に占めるディーゼル車両の増加等によって、大都市地域を中心に二酸化窒素による大気汚染の改善が進まない状況が続いた。これを受けて、1992 年に制定された「自動車 NOx 法（自動車から排出される窒素酸化物の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法）」は、二酸化窒素（NO_2）による大気環境基準の確保を直接の目的として制定されたものである。この法律に基づく自動車排出ガスに対する措置は、主として次の 3 点から構成されている。

1) 自動車から排出される窒素酸化物による大気汚染の著しい特定の地域について、「総量削減基本方針」と「総量削減計画」を策定すること。

2) 当該特定地域内を使用の本拠とする一定の自動車について窒素酸化物排出基準（特別排出基準）を定めること。

3) 事業活動に係る自動車の使用に関する窒素酸化物の排出の抑制のための所要の措置を講じること。

この法律に基づき、1992 年に 6 都府県（埼玉、千葉、東京、神奈川、大阪、兵庫）にまたがる区域が特定地域として指定され、特別の排出基準（車種規制）が実施されてきた。しかしながら、二酸化窒素の大気環境濃度は容易に改善されず、また、浮遊粒子状物質による大気汚染も著しい状況が継続し、さらにはディーゼル自動車から排出されるディーゼル排気微粒子の発がん性が示唆されるなど国民の健康への悪影響が懸念されていたことから、2001 年に法律の改正が行なわれ

た。（「自動車 NOx・PM 法」）この改正法では、対象物質に浮遊粒子状物質が追加され、さらに指定地域に愛知県、三重県にまたがる地域が追加された。

2007 年には、指定地域に流入してくる自動車の対策などを盛り込んだ法改正が行なわれている。

1.2.8 オフロード特殊自動車の規制

2005 年には、建設現場で使用されるブルドーザーなど公道を走行しない特殊自動車からの排出ガスを規制するための「特定特殊自動車排出ガスの規制等に関する法律」が制定された。これは、大都市地域を中心に二酸化窒素、浮遊粒子状物質の環境基準達成状況が十分でない一方で、建設機械・産業機械等の公道を走行しない特殊自動車（いわゆるオフロード特殊自動車：それまでは排出ガスは規制対象外）からの大気汚染物質の排出寄与率が無視できない（自動車全体の排出量に占める割合が、窒素酸化物で約 25%、粒子状物質で約 12%）ことから、従来からのオンロード自動車に対する規制の強化に合わせて規制体系の中に組込んだものである。

1.3 窒素酸化物を中心とした各種基準値の推移

1.3.1 環境基準

窒素酸化物は、肺深部にまで到達して肺等の臓器に影響を及ぼすほか、太陽光の照射の下で、炭化水素、ことに不飽和炭化水素と反応して二次的に光化学オキシダント等の汚染物質を生成することが知られていた。また、光化学オキシダントは、目の刺激、呼吸器への影響を及ぼし、1970 年前後には実際に急性影響による被害事例が多発した。このため、環境基準の設定が求められ、1970 年以降審議会で検討が進められた。

1973 年 5 月、二酸化窒素及び光化学オキシダントに係る環境基準が設定された。基準値は、二酸化窒素については、その影響特に慢性影響が憂慮されていること、さらに二酸化硫黄との相加作用があることに注目して「1 時間値の 1 日平均値が 0.02ppm 以下であること」、光化学オキシダントについては、短期間暴露の影響を防止するということに注目して「1 時間値が 0.06ppm 以下であること」とされた。

この基準設定の根拠となった科学的知見は、当時、動物実験のデータについては相当の蓄積があったものの、疫学等人の健康影響に関する利用可能なデータは限られていた。また、環境測定データも、硫黄酸化物に比べて乏しく精度上も問題があった。しかしながら、従来の大気汚染防止対策が疾病の増加という健康被害を経験した後の事後対策であったことの反省のもとに、二酸化窒素については具体的な健康被害の報告がないなかで、光化学スモッグ事件を契機とする社会的関心の高まり、窒素酸化物の環境濃度の増加傾向等を背景に、健康被害を未然に防止するという観点に立ち、限られた知見のもとで思い切った安全性を見込んだ環境基準が設定された。

この環境基準設定の根拠については、その後様々な議論がなされたが 1975 年頃から内外にお

ける二酸化窒素の健康影響に関する科学的知見の充実、蓄積が認められるようになってきた。そこで、1977 年から公害対策審議会で審議が開始され、翌 1978 年に答申をもとに「1 時間値の 1 日平均値が 0.04ppm から 0.06ppm のゾーン内又はそれ以下であること」と見直された。

1.3.2 固定発生源に対する施設ごとの濃度規制

固定発生源の排出基準の設定・強化の推移を見てみると、1973 年 5 月に二酸化窒素に係る環境基準が設定され、この達成を目指した規制として同年 8 月に第一次の規制が実施された。その後、発生源の実態把握や対策技術の評価が進むにつれて数次にわたり規制の強化・規制対象施設の追加が実施されている。(表 1.3-1参照)この大気汚染防止法に基づく全国一律の濃度規制の基準値は、燃焼方法の改善を前提とした対策技術のレベルを評価して設定されたものであり、排煙脱硝装置の設置を求めるレベルのものではなかった。

表 1.3-1 固定発生源に係る窒素酸化物の濃度規制の強化

	規制の概要		規制対象施設数
第一次規制 1973 年	NOX 排出基準の設定	大型ボイラ等	約 1,500 (全ばい煙発生施設の 1.1%)
第二次規制 1975 年	排出基準値の強化 規制対象施設の規模拡大 規制対象施設の種類拡大	中型ボイラ等 大型セメント焼成炉等	約 3,400 (全ばい煙発生施設の 2.5%)
第三次規制 1977 年	排出基準値の強化 規制対象施設の規模拡大 規制対象施設の種類拡大	小型ボイラ等 焼結炉等	約 13,000 (全ばい煙発生施設の 9.5%)
第四次規制 1979 年	排出基準値の強化 規制対象施設の規模拡大 規制対象施設の種類拡大	小型ボイラ等 ガス発生炉等	約 105,000 (全ばい煙発生施設の 72.9%)
第五次規制 1983 年	排出基準値の強化	個体燃焼ボイラ等	約 105,000 (全ばい煙発生施設の 72.9%)

1.3.3 自動車排出ガス規制

日本における大気汚染物質の自動車に対する規制措置は、1966 年にガソリン車の普通自動車及び小型自動車に対して、当時の運輸省の行政指導によって一酸化炭素の濃度規制が実施されたのが始まりである。この当時は、大都市の交差点周辺で交通渋滞による一酸化炭素の大気汚染が注目されていた。1968 年には大気汚染防止法の制定に伴い自動車排出ガスが規制対象物質として明記され、規制のための法体系が整備されることとなった。その後、光化学スモッグ問題などの影

響で、窒素酸化物、炭化水素の規制が加わってきた。

1978 年からはガソリン自動車に対する日本版マスキー法の規制が実施され、また、対策技術として三元触媒が普及していった。このため、ガソリン自動車 1 台 1 台の窒素酸化物の排出量はきわめて微量となり、相対的にディーゼル自動車の窒素酸化物、排気微粒子の対策の強化に関心が移っていった。ディーゼルエンジンの排気ガスでは、三元触媒が有効でないため、ディーゼル自動車の排出規制は、おもにエンジンの燃焼改善技術を中心に評価して、小刻みに規制強化を繰返すこととなった。概略は、図 1.3-1、図 1.3-2 に示すとおりである。（平成 22 年版環境・循環型社会・生物多様性白書より）

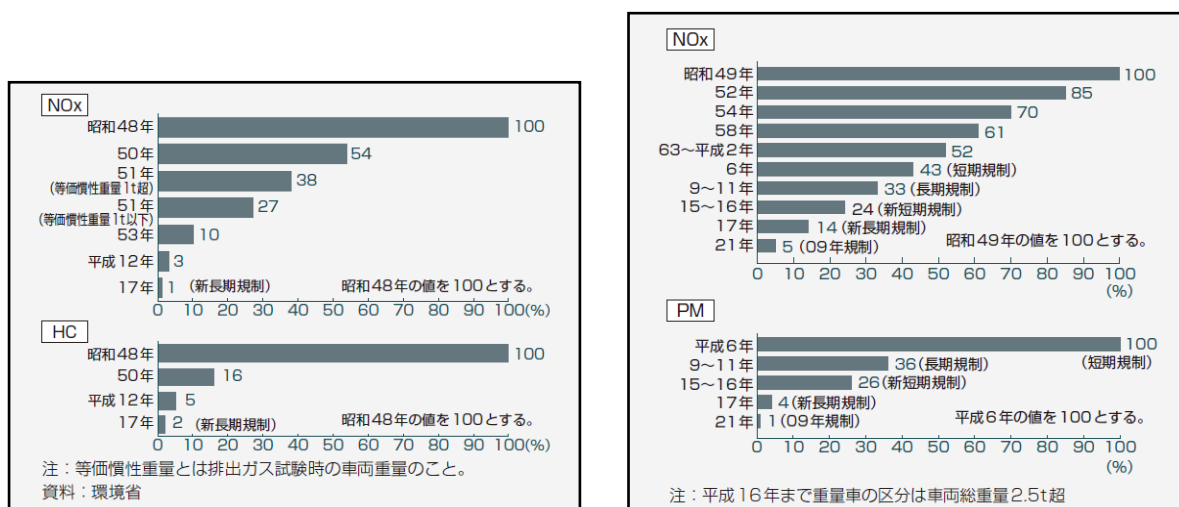



図 1.3-1 ガソリン乗用車の規制強化の推移　図 1.3-2 ディーゼル重量車の規制強化の推移

1.4 対策装置の導入に係る助成の枠組

1967 年に制定された公害対策基本法の第 24 条では、「国又は地方公共団体は、事業者が行う公害防止のための施設の整備について、必要な金融上および税制上の措置その他の措置を講ずるように努めなければならない」とされ、また、「前項の措置を講ずるにあたっては、中小企業者に対する特別の配慮がなされなければならない」と規定された。このような基本的な考え方に沿って、日本では汚染発生源である事業者の公害対策を促すための施策として、補助金、公的金融、税制優遇措置、工場立地の移転・誘導措置、技術指導・情報提供、企業内部の組織・人材の育成のための措置などが実施されてきた。その後、政府系機関では統合整理が進み機関･団体の名称、事業内容は頻繁に変更されているものが多いが、ここでは、日本の産業公害対策が活発化してきた 1960 年代以降の主要な取組を、当時の名称で述べていくこととする。

1.4.1　公害防止事業団による助成

公害事業団は、1965 年に設立された政府の公害問題に対する助成施策実施のための専門機関である。1992 年の法律改正により環境事業団に、さらに 2004 年には環境保全機構に名称変更され、事業内容も見直されてきた。また、発足当時の監督権限は通商産業省に置かれていたが、環境庁の発足に伴い環境庁へ移管されている。公害防止事業団が実施してきた主な助成事業は次のとおりである。

<u>建設譲渡事業</u>

技術・資金面で公害防止施設の設置が困難であるような事業体及び公共団体に対して事業団が直接に施設の建設を行い、完成後に譲渡する事業をいう。建設費用は低金利である政府からの借入金が用いられ、譲渡後は注文主である事業体及び公共団体が事業団へ返済する仕組みになっていた。返済期間は施設に対しては 20 年以内、機械装置に対しては 15 年以内であり、低い金利が設定されていた。具体的な事業は以下のとおりであった。

・共同公害防止施設

同業の類似した工場が集中している地域では、各々の工場や事業体が単独で処理施設を整備するよりも、共同で施設を設置した方がよりコスト安になる可能性が高い。この点に着目して共同公害防止施設の建設譲渡事業が行なわれた。大気関連ではばい煙処理施設、粉じん防止施設等が対象となった。

・集団設置建物

都市化の進展や産業構造の変化等により、公害防止施設設置のための空間確保が困難であったり、近隣公害の発生が避けられない等の理由により、複数の企業が集団で移転するための用地の取得・造成、工場建物施設や公害防止施設の建設及び施設の譲渡を行なうものである。この事業には移転先での共同公害防止施設の設置が含まれる場合もある。

・緩衝緑地帯

工業地帯から排出されるばい煙や粉じん等による公害を防止するためには、工業地帯と居住地帯の間を遮断するグリーンベルトが有効である。大規模な緑地の造成には多額の費用を要することから、地方公共団体に代わって事業団がグリーンベルトの建設譲渡を行なうものである。

・大気汚染対策緑地

樹木は汚染物質を吸収して、大気を浄化する機能を有している。この長所を利用して大気汚染を緩和する緑地帯を建設する事業である。この事業には工場の周辺における緑地帯整備に加えて、都市域内にまとまった緑地を建設する事業も含まれている。

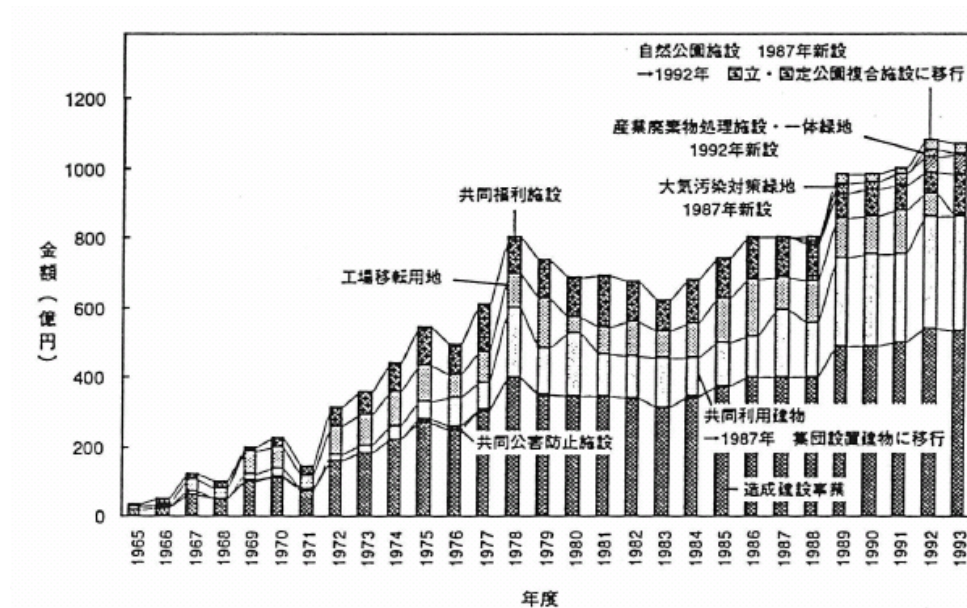
図 1.4-1は建設譲渡事業の実績の推移を示したものである。

出典：環境事業団の概要と事例、環境事業団、1994

図 1.4-1 建設譲渡事業の実績の推移

融資事業

事業体及び公共団体に対して低金利での融資を行い、公害防止活動を促進させるものである。事業団への返済期間は一部事業を除いて、施設に対しては20年以内、機械装置に対しては15年以内であった。融資が利用できる施設や事業は以下の通りであった。

・産業公害防止施設

単独もしくは複数の工場が共同で利用する公害防止施設を設置するための費用を融資するものである。公害防止施設には、ばい煙処理施設や粉じん防止施設等の大気汚染防止施設が含まれていた。

・特定フロン排出抑制施設

オゾン層破壊防止のために、特定のフロン及びハロンの排出抑制施設又は再生利用施設を設置する事業体に対して融資を行なうものである。

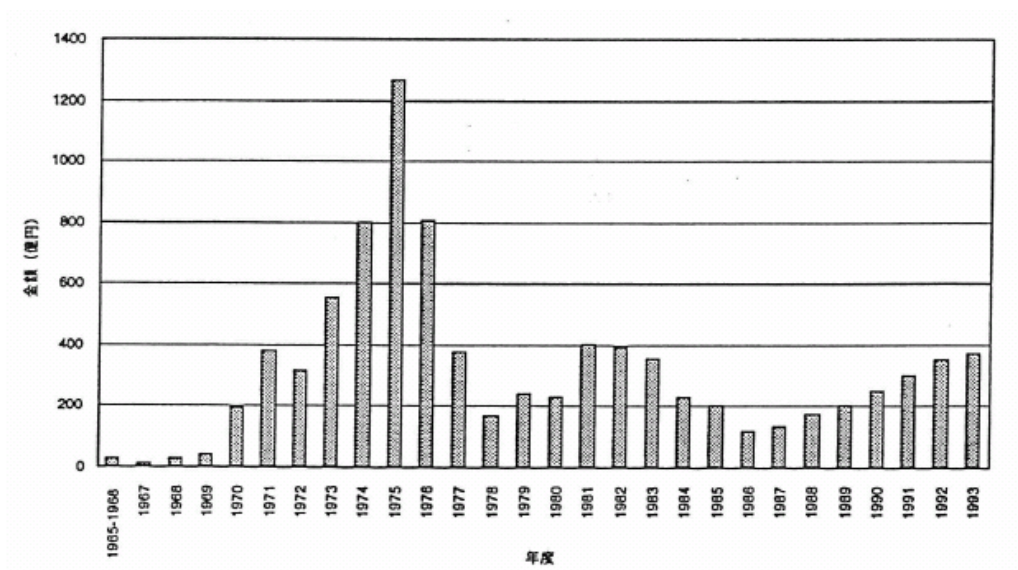
図 1.4-2に融資実績額の推移を示す。

出典：環境事業団の概要と事例、環境事業団、1994

図 1.4-2 融資実績額の推移

1.4.2 中小企業に対する融資

中小企業金融公庫

中小企業の成長・発展を促進するため、一般の金融機関から融資を受けにくい設備資金や長期運転資金を中小企業者に融資することを目的として設立された全額政府出資の金融機関である。1965 年より、産業公害防止施設の整備や公害防止のための工場移転等の実施に必要な資金の特別金利による貸付を行なっていた。大気汚染防止関係では、集じん・除じん装置や燃焼改善施設、測定分析装置等が融資対象となっていた。

国民金融公庫

銀行その他一般金融機関からの資金の融資を受けることが困難な国民大衆に対して、必要な事業資金の供給を行なうことを目的として設立された全額政府出資の金融機関である。1970 年より産業公害防止施設の設置に対する特別貸付を実施した。対象となる企業及び施設は、中小企業金融公庫の場合とほぼ同じである。

中小企業事業団

「中小企業事業団法」に基づいて中小企業施策を総合的に実施する機関として、旧中小企業振興事業団と旧中小企業共済事業団とを統合して設立された。産業公害防止に関連する以下の事業

に対して資金助成を実施していた。

・共同公害防止事業

・公害防止施設共同利用事業

・工場等集団化事業（工業団地等の建設）

・工場共同化事業（共同工場の建設）

・共同施設事業

中小企業設備近代化資金

「中小企業近代化資金等助成法」に基づき、中小企業の設備の近代化の促進に寄与することを目的として、都道府県が窓口となって個別中小企業に対して貸付を行なうものである。通商産業大臣が指定する業種に属する企業及び通産局長の承認を得て都道府県知事が指定した地方産業振興業種に属する企業を対象に、公害防止施設に対する貸付を実施していた。

1.4.3　日本開発銀行による融資

長期設備資金の供給を行なうことにより、経済の再建及び産業の開発を促進するため、一般の金融機関が行なう金融などを補完し、又は奨励することを目的として設立された。1960 年より産業公害防止に対する融資を開始し、再生資源施設や省エネルギー施設等の幅広い範囲に及ぶ環境対策に対する融資や利子補給、債務保証等の事業を実施していた。

1.4.4　税制上の措置

公害防止対策に対する税制面での優遇措置として、国税、地方税についてそれぞれ以下のような措置がとられていた。

（国税）

・公害防止関連特定設備等の特別償却

・耐用年数の特例

・特定の資産の買換えの場合の課税の特例

（地方税）

・固定資産税の非課税措置

・固定資産税の課税標準の特例

・特別土地保有税の非課税

・事業所税の特例

1.5監視・観測体制の整備と大気質の改善

1.5.1　地方自治体の組織整備

大気汚染等の公害は地域住民に対して影響を及ぼす地域性の強いものであったため、1950 年代中ごろから重工業地区等を抱える地方自治体では公害対策を遂行するための組織が国に先駆けて整備されてきた。そして、1960 年代中ごろから公害対策基本法の制定や環境庁の設立による国レベルでの環境行政の流れを受けて、全国的に都道府県、市町村の環境関連部局の整備が急速に進んできた。

1.5.2　民間レベルでの組織整備

公害対策基本法に基づいて公害の規制面での強化が図られる一方で、工場・事業場における公害防止体制を強化するために、事業体に公害防止組織の設置を義務付け、公害防止の強化を図る目的で 1971 年に「特定工場における公害防止組織の整備に関する法律」が制定された。この法律は、「公害防止統括者等の制度を設けることにより、特定工場における公害防止組織の整備を図り、もって公害の防止に資すること」を目的とするものである。製造業、電気供給業、ガス供給業及び熱供給業に属する工場であって、一定のばい煙発生施設、汚水等排出施設、騒音発生施設、粉じん発生施設又は振動発生施設を設置している工場が特定工場として定められ、以下の設置が義務付けられている。

・公害防止統括者

公害防止統括者は公害を防止するための指導・監督業務を遂行する者である。ただし、公害防止統括者はその工場の業務を管理統括するもの、すなわち工場長に該当するものであり、特別の資格は要求されていない。

・公害防止管理者

公害の防止を遂行するに当たって、技術的な業務管理を行なう者である。公害防止管理者は所定の国家資格を有するものに限られている。

・公害防止主任管理者

公害防止管理者と同様に技術的な管理業務を遂行する者であるが、公害防止主任管理者は大気と水質の両方の関係工場において、双方の管理技術を有している必要がある。公害防止主任管理

者も所定の国家資格を有するものに限られている。

1.5.3 大気質の改善の状況

図 1.5-1と図 1.5-2 に二酸化硫黄と二酸化窒素の大気環境濃度（各測定局の年平均値の全国平均値）の 1970 年からの推移を示す。

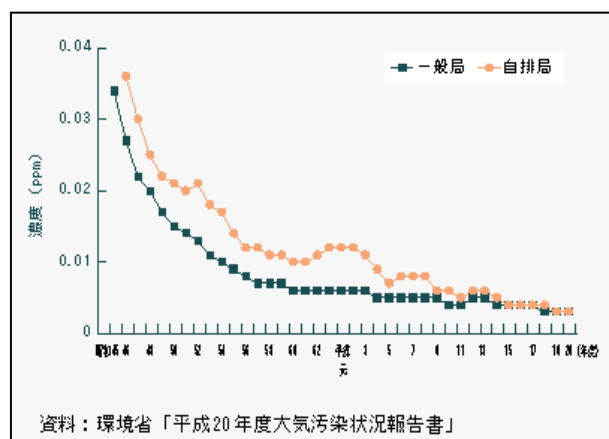



図 1.5-1　二酸化硫黄の環境濃度の推移

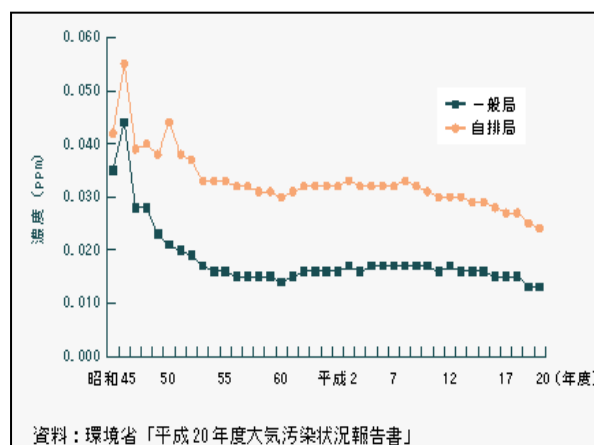



図 1.5-2　二酸化窒素の環境濃度の推移

二酸化硫黄に関しては、1968 年の大気汚染防止法のK値規制導入及びその後の規制強化、1970 年改正による燃料使用規制導入、1974 年改正の総量規制導入などの効果と考えられるが、一般環境大気測定局、自動車排出ガス測定局とも 1980 年頃まで着実に減少が見られ、その後はなだらかな減少傾向が続いている。

二酸化硫黄の大気環境基準は 1 日平均値で 0.04ppm 以下とされているが、このレベルは年平均値にすると概ね 0.02ppm に相当するといわれており、現在では、この水準よりもはるかに低いレベルで推移していることが確認できる。

次に、二酸化窒素についてみると、一般環境大気測定局では 1980 年ごろまで減少傾向が認められ、その後は、ほぼ横ばいの状況を示している。1980 年ごろまでの濃度減少は、固定発生源に対して、1973 年からの全国一律の濃度規制及び数次にわたる規制強化の効果と考えることが出来よう。二酸化窒素の大気環境基準は 1 日平均値で 0.04～0.06ppm のゾーン内又はそれ以下とされているが、このレベルは年平均値にすると概ね 0.02～0.03ppm に相当するといわれている。一般環境大気測定局では、二酸化硫黄と同様に、環境基準のレベルよりも低い水準で推移していることが認められる。一方、自動車排出ガス測定局のデータを見ると、1970 年から 1990 年頃まで減少の傾向が見られているが、その後はほぼ横ばいの状況が長期間続いている。しかも、この濃度

レベルは、環境基準の上限（年平均値での比較の目安は0.03ppm）を超えていた。1978年のガソリン乗用車に対する規制（日本版マスキー法）やその後の数次にわたるディーゼル自動車に対する規制強化の効果が、自動車走行量の増加等に打ち消されたと考えられる。1990 年代後半から、自動車NOx法（1992年）の車種規制が効果を発揮し始め、2005年にはオフロード特殊自動車規制法が制定され、また、この頃になってようやく日本の自動車保有台数も飽和状態に到達し、NO_2の大気環境濃度は微減の傾向になってきている。

1.6今後対策を進めるに当たっての中国への助言

硫黄酸化物にかかる大気汚染の発生は、主として固定発生源からのものであり、しかも燃料、原料中の硫黄分が燃焼施設、反応施設等で酸化され、硫黄酸化物となって大気中に排出されるものである。したがってその対策は、燃料中の硫黄分をコントロールすること等により比較的容易に実施することが出来る。また、排出量の把握は、直接排出ガス量と排出濃度を測定しなくても、燃料、原料中の硫黄分とその使用量から求めることも出来る。後者の方法は、長期間（たとえば月間、年間）の総排出量を求める際に極めて有効である。これに比較すると、窒素酸化物対策は単純ではない。大きな違いを列挙すると次のとおりである。

1) 固定発生源からの排出に関しては、燃料、原料中の窒素分が酸化され排出されるもののほか、燃焼用空気中の窒素が燃焼過程の高温下で酸化され窒素酸化物が生成される。いわゆるサーマルNOxと呼ばれるものであるが、これは、燃焼施設の種類や形態により一様ではないので排出量を管理することは技術的に容易ではない。

2) 排出量の把握は、排出ガス量と濃度を測定し算定する方法が基本となる。この場合、一定期間（たとえば、月間、年間）の総排出量を求めようとすると連続的に測定する必要があるが、連続測定器を設置しない中小規模の施設では実態的には困難である。したがって一定の仮定を置いて推計するなどの工夫が求められることとなる。

3) 固定発生源のほか、自動車からの排出、特にディーゼル自動車からの排出が大きな割合を占めている。したがって、窒素酸化物対策の場合、固定発生源と移動発生源の対策のバランスをどのように考えるかという問題も発生してくる。

4) 硫黄酸化物が、一次汚染物質としての二酸化硫黄の形で生成され排出されるのに比べ、窒素酸化物の場合、燃焼過程では主として一酸化窒素（NO）の形で発生し大気中に排出される。これが大気環境中で酸化されて二酸化窒素となり人の健康へ影響を及ぼすこととなる。このほかに、大気環境中では炭化水素と光化学反応を起こして光化学オキシダントを生成し、これが人や植物等へ影響を及ぼす。さらには、大気環境中で反応し硝酸の形となり雨水に取込まれて酸性雨を発生させることになる。これらの大気中の反応は単純ではなく、科学的な予測・シミュレーションの手法は複雑なものとなる。

以上のような特徴を持つ窒素酸化物の大気汚染対策は、硫黄酸化物に比べるとあらゆる面で難

易度が高い。したがってまずは、これらの側面を十分に認識して、柔軟な削減方策を組み立てる必要がある。

次に、中国の社会、経済、文化等の実情を踏まえてこれに即した対策方法を創造することが望ましい。日本や米国で実施されてきている窒素酸化物の排出削減政策は、中国で実施する際の参考にはなるものの、そのとおり実施することが最善であると結論付けられるものではないと考えられる。たとえば、日本の場合、当時の社会的な背景の下に組み立てられた政策であり、経済的に合理的なツールを追求するという発想は薄弱であったとしかいえない。現在では、国全体として最も経済的に一定の排出量削減を達成するためには、キャップ・アンド・トレードの方式が効果的といわれているが、日本の制度構築にはこのような考え方は無かった。しかし一方で、日本の工場事業場の総量規制制度は、このキャップ・アンド・トレードを制度化するに必要な要素はほぼ備えているともいえる。

参考資料

1. 「開発途上国の大気汚染問題に係る固定発生源対策マニュアル　—総集編—」、社団法人海外環境協力センター、1997 年 3 月
2. 「日本の大気汚染の歴史」、大気環境学会史料整理研究委員会、2000 年 3 月
3. 「日本の産業公害対策経験—開発途上国と価格、市場、クリーナープロダクションの観点から—」、独立行政法人国際協力機構（JICA）、2004 年 3 月
4. 「平成 22 年版環境・循環型社会・生物多様性白書」、環境省、2010 年 6 月

2.　中国における窒素酸化物排出対策技術導入のポイント

2.1 火力発電所に関する NOx 排出対策技術・運転管理技術の近年の状況

日本の電力業界における NOx 排出低減対策は、気力ボイラを対象に 1970 年代から新設既設を問わず段階的な規制強化が行われ、当初から種々の方法が検討され対策が講じられてきたが、1980 年代にはほぼ完了し、2002 年度電力業の NOx 排出量は全産業に占める割合で 26.5%となり、今世紀に入り電気事業連合会における年次環境行動計画の環境保全テーマから除外される状況になった。日本の発電電力量の約 50%は火力発電で賄われており、最近ではその多くを高効率のコンバインドサイクル発電を含む LNG 火力が占めるようになってきている。また発電量の火力燃料別構成比は表 1 に示すように LNG 比率が石油や石炭火力を上回る状況である。原子力をベースにした日本の電力市場構成は不変であるが、LNG、石炭、石油を燃料とする火力電源は、ベストミックス施策が取られ NOx 等の環境への配慮だけでなく、ピーク電力や需要変動への対応、運転コストの低減など重要な役割を果たしている。また、熱効率の向上も著しく 10 電力社平均 41%で最新鋭の 1500℃コンバインドサイクル発電では約 59%が達成されている。

表 2.1-1 火力燃料別構成比

	1990 年	1997 年	2007 年
石炭	9.6	14.5	21.2
石油	29.5	16.7	11.0
LNG	21.9	23.3	22.5

現在、NOx 排出の対象となる日本の火力発電所の排出原単位は、欧米主要国と比較して極めて低い数値である。表 2.1-2は各国の火力発電電力あたりの NOx 排出量を示す。表 2.1-3に主要な電力各社の NOx 排出原単位を示す。関西電力㈱では火力発電燃料の約 74%を LNG に転換するなどで、2009 年度の排出量で、ほぼ同じ発電量の 1974 年度と比較して約 14%に削減されている。同様に中部電力㈱は 1974 年比で 0.97g/kWh から 2009 年度 0.08 g/kWh の 92%削減されている。日本の電力業の火力ボイラはいずれも大容量で地域環境への影響が大きいため国の公害規制値とは別に、更に厳しい公害協定を当該地域と締結している。

表 2.1-2 各国の火力発電電力あたりの NOx 排出量

	アメリカ	イギリス	ドイツ	フランス	イタリア	日本
NOx 原単位 (g/kWh)	1.2	1.4	0.8	3.2	0.6	0.2

出典：2008 年度電気事業連合会調査

表 2.1-3 日本の電力各社の NOx 排出原単位

	東京電力	関西電力	中部電力
NOx 原単位(g/kWh)	0.14	0.1	0.08

出典：2009 年度各社データ

日本のこれらの NOx 排出量削減効果は、燃焼方法の改善や低窒素燃料への転換、排煙脱硝装置の設置等の複合的な対策による成果である。日本の火力発電施設における燃料別の代表的な NOx 対策を表 2.1-4に示す。電力業火力ボイラは規模・操業・運用面等の制約で燃料転換や燃焼方法による低減には限界があり、厳しい排出規制基準を達成するために、排煙脱硝を付設しており、全体の排ガス処理能力の 90%程度が乾式選択的接触還元法（SCR 法）で脱硝処理されている。

表 2.1-4　燃料別の代表的な NOx 対策

	油	LNG	石炭
燃焼	低 NOx バーナ(濃淡燃焼・火炎分割を併用) 二段燃焼 炉内脱硝 排ガス混合	低 NOx バーナ(濃淡焼・燃焼・火炎分割を併用) 二段燃焼 炉内脱硝 排ガス混合 火炉冷却面積の増加 「コンバインド」 予混合希薄燃焼+HRSG 内脱硝	低 NOx・低煤塵バーナ(濃淡燃焼・火炎分割を併用) 二段燃焼 排ガス混合
排煙脱硝	乾式：アンモニア接触還元法、無触媒還元法、活性炭法、電子線照射法 湿式：酸化還元法		

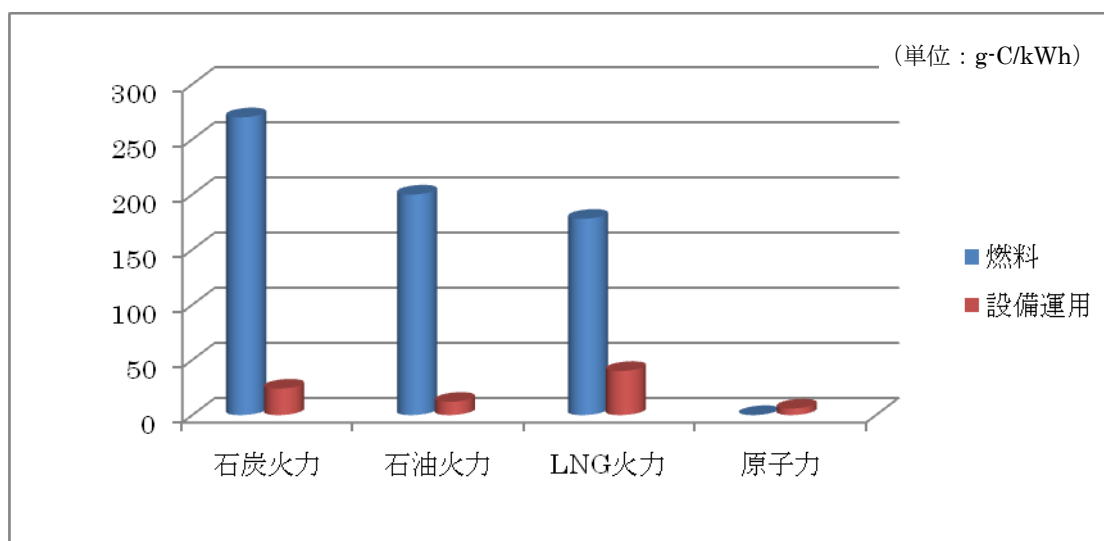
今世紀に入り更に温暖化対策として CO_2 排出量の多い石炭火力から、LNG 火力への燃料転換の促進やバイオマス等の混焼等新エネルギー導入の開発も進められている。温暖化抑制問題、エネルギー資源、NOx 等環境対策はトリレンマの関係もあり、これらの施策は今後の電力等一次エネルギーの課題である。参考に日本の火力電源別 CO_2 排出原単位を図 2.1-1に示す。

出所：次世代エネルギー構想、電中研

図 2.1-1 日本の火力電源別 CO_2 排出原単位

2.2 火力発電所に関する対策技術導入の際の注意点、考慮すべきポイント

2.2.1 対策技術導入の際の注意点

電力業におけるボイラは使用燃料別に油、ガス、石炭で、燃焼方式はバーナ燃焼が大半を占める。（日本国内では循環流動層や加圧流動層の事例も数ケ所存在するが本報告では主にバーナ燃焼を対象とする）

脱硝技術は、NOx 生成経路からフューエル NO x （Fuel NOx）とサーマル NOx(Thermal-NOx)があり、各々使用燃料、燃焼機構、負荷状況等の影響を受ける。新設の場合は NOx 対策の必要条件をボイラ計画諸元に予め盛り込むことが容易である。既設ボイラの NOx 低減対策は制約が多く、導入技術にあたり次のような一般基本項目の検討が必要である。

1） 改善に要する停止期間の制約

2） 改善スペースの制約－燃料ハンドリング施設の設置可否、燃焼機設置スペース、伝熱面の改造、切換方法、ダクト敷設空間等

3） バーナや補機設備の切換、改善の可否

4） ガス量の変化とボイラ性能の検討（ガス組成・燃焼ガス温度・火炎形状等含む）

5） ガス処理系統における排煙脱硝の最適設置場所及び通風圧損対策

6） 石炭や廃棄物等の固形燃焼ではダスト対策や有害ガス成分（ハロゲン化合物、SOx、HCl）等のエロージョン、コロージョンの検討

具体的な低減対策としては、燃料転換、燃焼改善、排煙脱硝設備の設置があるが各々導入に際し次項の注意が必要である。

・燃料転換

低窒素燃料への転換に対する注意点

－発熱量の変化とボイラ特性の検討

同種の燃料においても転換による発熱量や性状（例：C/H、揮発分/固定炭素、灰分含有量、灰の融点等）、形状等（サイズ、破砕性、摩耗性）が変化するため、ボイラ機能の基本的要素である燃焼室熱負荷（kJ/m^3h）、火床熱負荷($kJ/m^2 h$)、燃焼温度、空気量/燃焼ガス量、制御性等々に影響する。新設既設を問わず導入するボイラの計画条件を基に燃料の適否を決定しなければならない。

－集塵性能への影響

燃焼性の変化により集塵量の増減、ガス温度の変化が生じるため、集塵機の性能に影響する場合がある。

－燃焼室構造の改善

熱負荷の増減による伝熱面対策、火炎形状対策、燃焼機設置に伴う改造の検討

・燃焼改善

－バーナ燃焼の場合

基本的には燃焼方式である低酸素燃焼、高温還元炎、強旋回流等の改善による NOx 生成抑制を図る。改善上必要とするウィンドボックスやダクトの改善、燃焼室に吹き込む二次三次空気ノズル等の設置の検討、燃焼室容積、火炎形状の適否、排ガス再循環に伴うエロ―ジョン発生の有無等が検討項目である

－流動層燃焼の場合

空気比、炉床負荷、層温度、流動層高さ等の燃焼制御条件と共にフリーボード高さ、燃料供給法、層内伝熱管配列などが改善の対象となる。流動層の場合燃焼温度が比較的に低く、燃料中の窒素分が支配するのが一般的である。ただ層内で燃焼反応が完結しないため、フリーボードで未燃ガス（CO、H_2）や飛散チャ―が燃焼を継続する。フリーボード部で NO が CO、NH_3、H_2 などの還元性ガスや未燃粒子が還元分解するが、このような NOx 生成を抑制するための、二段燃焼、排ガス再循環、アンモニア注入等のために炉構造の改造について検討が必要である。

・排煙脱硝設備

—脱硝率の把握：NOx 入口濃度/出口濃度、性能の信頼性（寿命、脱硝率）

－負荷変動：追従性、部分負荷特性、ガス温度

－二次公害：リークアンモニア等

－ガス流動圧損：経年変化等

－維持管理費：設備費、運転費（薬剤、触媒、保守費、動力費）等を事前に試算する。

－脱硝触媒：最適温度範囲、脱硝性能、耐アルカリ性、活性寿命、空間速度（SV）ダスト付着、ダスト組成、耐熱性、耐摩耗性などの検討

表 2.2-1 脱硝触媒の選定上の考慮点

燃料		考慮点
ガス		高活性で耐熱性があるか
重油		高活性、耐熱性、耐 SOx 性、耐煤塵被毒性
石炭	低ダスト脱硝	低 SO_2 転換率、煤塵の付着性など
石炭	高ダスト脱硝	上記に耐摩耗性を加えたもの

出所：煤煙低減対策マニュアル、技術者用、JSIM

－設置場所：ガス温度、ダスト濃度等に考慮して設置場所を決定する。既設の場合、設置場所が適切でない場合が多いが、ガス偏流やダストの堆積が発生しないよう計画すること。

2.2.2 施設立入検査時の考慮事項

(1) 基本的事項

火力発電所における NOx 対策を目的とする施設立入り検査時の考慮すべき基本的事項を検査側及び発電所側について表 2.2-2に示す。

表 2.2-2 発電所施設立入り検査時の考慮すべき基本的事項

項　目	検査側　（確認事項）	発電所側（具備条件）
ボイラの計画諸元等基本的情報	計画諸元（出力、排ガス量） NOx 排出濃度基準値 運転記録 燃料使用量 燃料性状 熱効率	計画仕様書・図面（ボイラ・脱硝） 運転記録 保守記録 薬品調達記録（使用量） 燃料調達量（貯蔵量、使用量） 組成分析表（発熱量、N、灰分等）
運転状況	運転時間（脱硝装置含む） 負荷状況	運転時間（脱硝装置含む） 負荷状況
NOx	NOx、排出濃度記録 Max 値、平均値、総量値	NOx 測定記録 Max 値、平均値、総量値
モニタリング	測定方法（測定者、日時、機器）	測定器の調整記録（スパン、較正） 機器仕様（性能）

(2)　立入検査時における具体的な考慮事項

ボイラ及び NOx 排出低減対策に対する情報

検査する対象ボイラに関する情報について、検査側、受検側が確実な情報を共有確認すること。

1) ボイラに関する情報

・定格出力、計画燃料（種類、混焼比、消費量、性状）、熱効率

・NOx 排出規制値（Max 値、平均値、総量値）

・実際運用に関する情報（負荷率、負荷変動、NOx 濃度、燃料、運転時間）

・ボイラ及び脱硝に関わる機器の構造、性能等が解る仕様書・設計書・構造図面・取扱説明書等の常備

2) 運転データに関する事項、劣化現象等の確認検査

運転時間（年、月、日）、発停頻度、燃料消費量、熱効率

消費燃料の分析値（発熱量、水分、灰分、N 分）、種類（炭種）粒径分布等

脱硝に要した薬品消費記録

脱硝装置の稼働時間（停止時間）

煤塵濃度測定記録

白煙の発生やリークアンモニアによる悪臭被害の有無

触媒の劣化現象や目詰まり、ダストの堆積現象

酸性硫安等による触媒部機器の腐食

3) NOx 排出に関する事項

NOx 濃度記録、O_2濃度（空気比）、SOx 排出濃度記録

脱硝装置の保守点検記録

4) モニタリングに関する事項

燃料：燃料の組成分析者、分析方法、分析頻度、試料採取方法

ボイラ出力等：計器機器の型式（アナログ、電子)、間欠/連続、信頼性

NOx 測定：計器の型式、O_2測定方法、ガス量測定方法、ガス温度測定方法

測定間隔、測定者

測定値の信頼性：機器較正方法と時期、較正調整者

5) 検査時の留意点

検査はボイラ計画諸元及び運転記録から現状の NOx 排出状況を把握することと、低減対策を講じることを目的とするものある。その主旨からオフサイトにおける火力発電所及び NOx 対策に関する技術情報管理状況の検査と、オンサイトにおける実際の運用稼働状況を確認する検査と並行して実施することが肝要である。オンサイトでは、定常負荷による運転状況が検査ができるよう受検側は準備すべきである。また測定は連続する動的特性を検査するため同一時間の記録でなければならない。

2.3　工業用ボイラに関する NOx 排出対策技術・運転管理技術の近年の状況

工業用ボイラにおける日本の NOx 対策は、1970～1980 年代にかけての段階的な排出規制強化の効果と日本の燃料資源の海外市場依存形態の影響により、石炭燃料から油燃料に、更にガス燃料への転換が図られ、この燃料転換による NOx 排出量削減が大きい。NOx 削減技術からの側面でみれば、東京都等特定地域における厳しい規制や罰則を伴う総量規制措置は、ボイラメーカーの市場開発上、基準達成できる脱硝技術の開発を誘導促進してきたと言える。2008 年度の省エネルギー法改正も製造業等で使用されるボイラに対し熱効率の改善、触媒バーナ、高燃焼負荷バーナ、空気比の改善等の技術指針を告示しており NOx 低減効果が期待されている。

中国における NOx 低減対策では日本の行政面の施行実績、メーカーにおける技術開発投資、事業者の遵法行動は大いに参考となる。日本の工業用ボイラは電力業と異なり、小規模で運用も燃焼型式も多様であるため、低窒素燃料への転換と、燃焼方法の改善による対策が大半を占める。近年エネルギー多消費型産業から省エネ型産業への形態変化や業務用ボイラの普及が進み、労働安全衛生法登録ボイラ設置数は 1978 年度をピークに大きく減少しており、今世紀に入り更に加速し 2000～2009 年間に 32%減少している。伝熱面積 $40m^2$ 未満のボイラが 70%を占める状況になった。ボイラ形式も水管式は 11%、炉筒煙管・小型貫流・鋳鉄組合型が 59%となり、脱硝方法も排ガスの脱硝より、燃料転換や燃焼方式で NOx 削減を図っていることが特徴である。中国では、石炭燃料の火床直接燃焼が多く普及していることや、既設缶では燃焼室構造を容易に改善出来ない水管ボイラが多い。このため、日本の経験則が即適応できないが、将来の燃料需給予測や環境行政の周知度、投資効果等を勘案して多角的な対策が適用されるべきである。

表 2.3-1 産業用ボイラの燃料別設置数(2009 年度)

燃料	設置数	構成比（%）
油	29,938	73.7
石炭	173	0.4
ガス	6,460	15.9
その他	4,040	9.9

出所：日本ボイラ協会　小型ボイラは除く

表 2.3-2 産業用ボイラの規模(2009 年度)

伝熱面積（㎡）	＜39	40～99	100～199	200～499	500＜
設置数	28,374	7,118	2,703	1,658	761
%	70	18	7	3	2

出所：日本ボイラ協会

2.4 工業用ボイラに関する対策技術導入の際の注意点、考慮すべきポイント

2.4.1 はじめに

工業用ボイラにおける脱硝技術の導入には、普及や改善効果を図るためには当該国のボイラ市場の特徴に留意しなければならない。日本国内の工業用、業務用ボイラ市場は、前述のように小型缶量産体制に進化しており、かつ、ガス燃料等低 NOx 燃料への転換が図られており、脱硝対策はほとんどが燃焼改善の措置で規制値をクリアしている。わずかに都市ごみや産業廃棄物のような固形廃棄物の焼却炉に排煙脱硝が装備されている。中国における NOx 排出低減技術の導入では、油・ガス・石炭・廃棄物等燃料毎に次の点に配慮する必要がある。

・燃料・燃焼改善（油燃料）

1) 低窒素燃料への転換可能性検討

低減策の目安として油中の N 分が 0.01％減じるごとに概略 4～5ppm(O_2=4%vol 換算)減少する。軽質油程低減効果がある。（重油＞灯油）

2) 火炎形状の変化や火炎最高温度の低下によるボイラ特性への影響

3) 水蒸気吹き込みやエマルジョン添加の可能性検討

エマルジョン化については窒素化合物を多く含む重質油では効果が少ないという説もあり、事前に試焚を行うことが望ましい。

4）低空気比燃焼

適切な低空気比の評価は、不完全燃焼による CO、煤塵の発生がない状態である。低負荷の管理基準を設定する必要がある。

5) 空気予熱温度の低下とボイラ出力への影響

6) 低 NOx バーナを導入するケース

噴霧特性の検討

低空気比燃焼：ばいじん増加の検討

燃焼室熱負荷の低減：出力の低下

排ガス再循環とボイラ出力、押込通風機容量の変更等

ターンダウン比

・燃焼改善（ガス燃料）

1) ガス種類：天然ガス、石炭ガス、オフガス等の成分組成

2) 火炎形状:　薄膜火炎、炉内ガス再循環法、二段燃焼法、希薄燃焼法、分散火炎法等

3) ターンダウン比

4) 構造面の制約：管群燃焼、セラミックバーナ等

5) 保安対策：ガス取扱に関する規則、技術基準

石炭燃料から油、ガス燃料への転換にあたっては、ボイラ日誌等に基づいて省エネ診断を実施し、高効率ボイラシステムを導入することで省エネ化、汚染物質排出削減につなげる手法がある。具体的な手法については、本ガイドライン 4.3「中国における工業用蒸気ボイラの効率向上と NOx 削減事例」に記載した。

・燃料・燃焼改善（石炭）

石炭燃料等固形燃料は燃焼方式により燃焼改善方法は大きく異なる。燃焼方式は大別して火格子燃焼(Stoker)、流動床燃焼、バーナ燃焼（微粉炭燃焼）があるが NOx 排出低減技術の導入には次の点の検討が必要である。

1) 石炭に含有する N 分、燃料比

2) 火格子燃焼（Stoker）: 火格子燃焼方式には給炭方式により、スプレッダー形と上込め形に分けられ更に移床方向に順送りと逆送り方式がある。各々適用できる炭質や粒径があり,NOx 生成に大きな影響がある。負荷率、空気比、空気配分、火層厚、局部燃焼、火炎、浮遊燃焼率、空気温度等が炭質と関係してサーマル NOx の生成に影響する。これらはボイラメーカーの燃焼機構の設計ノウハウに関わる特性であり、ボイラ型式毎に異なるため導入前に設計したメーカーの指導を受けるか、技術情報に関して十分な確認を必要とする。中国では粉炭が多く使用されているが、石炭サイズは吹き抜け現象の発生や火層厚、通気性に影響するため NOx 生成に関する重要因子である。

一般的には低空気比燃焼から改善すべきである。

3) 流動床（層）燃焼：バブリング流動（層）と循環流動層があるが流動層層内温度がサーマル NO x 生成温度より低く制御できるため他の燃焼方式より NOx 生成量は少ない。

流動層内の低温化を図る目的で層内管の装備も可能である。燃焼温度が低いのに高濃度の NOx が生じる場合は石炭起源の NOx と考えてよい。

4) バーナ燃焼（微粉炭燃焼・ガス燃焼・油燃焼）:

技術的には電力火力に準じるが、既設ボイラではボイラが小型のため制約がある。微粉炭燃

焼では、微粉ミルとの関係や二段燃焼、濃淡燃焼、分割燃焼毎に空気比、スラギング、未燃分、火炎形状、燃焼室構造に留意する。ガス燃焼・油燃焼では燃焼室熱負荷が高い場合が多く、燃焼温度の低下も検討すべきである。

・排煙脱硝設備

基本的に電力用ボイラと同様である。しかし蒸発量 20 t /h 以下のような規模が小さいボイラでは燃料転換や炉内脱硝法が好ましい。

2.4.2 工業用ボイラの NOx 排出削減に係わる背景

工業用ボイラは、発電事業用ボイラや民生用（ビル暖房等）ボイラに利用されている缶と異なり、多様な稼働条件のもとで使用されている。特に運用方法が業種により異なるため、個々のボイラ特性（ボイラ形式・石炭燃料等）に適合するような、燃焼管理や排煙処理面での対策が求められる。

近年の中国都市部における既設の工業用石炭ボイラは、石油・ガス系燃料の高性能小型ボイラが導入されている例もある。一方で全国的には石炭燃料が多く、かつ NOx 排出規制前の時代に設置された移動床火格子燃焼方式が占めており、NOx 排出量の少ない流動層燃焼は普及していない。表 2.4-1に工業用ボイラの一般的な特徴を示す。これらの特徴は今後既設缶の NOx 排出削減対策を図る場合、缶体改造や燃焼機等の機器設計の際に考慮すべき点である。

表 2.4-1 中国の工業用石炭ボイラの一般的特徴

項目	特　徴
規模	小規模（蒸発出力　<30 t /h が大半を占める）
使用燃料	石炭　：　青炭、粒径・粉炭比が多い 石油・ガス系　：　軽質油、LNG 等
ボイラ形式	石炭・石油・ガス系　：　自然循環水管式 ガス・石油系　：　強制循環水管式、炉筒煙管式
燃焼方式	石炭　：　順送鎖床火格子、スプレッダー燃焼、流動層燃焼 石油・ガス系　：　バーナー燃焼
熱媒体	飽和蒸気（蒸気圧　<1MPa　が多い）
排煙処理	除塵　：　水膜除塵、シングルサイクロン、マルチサイクロン 脱硫　：　湿式排煙脱硫

	脱硝　：　導入事業所は少ない
運転形態	DSS（毎日起動／停止）が多く、かつ熱需要が大きい工場は予備缶を擁して多缶運用されている。
制御	石炭　　　　：手動給炭制御方式が大半である 石油・ガス系：ACC 方式（比例制御・位置制御等）の普及がみられる

上表に示す一般的な特徴の他に、既設缶の NOx 排出削減技術の導入に関する情報として、生産活動に配慮するために改造期間の送気停止の可否や、次項のケーススタディ事例で述べるエンジニアリング的検討のための負荷特性、燃料品位及びその変動幅、燃焼室構造、燃焼機形式、通風方式、熱効率、煙道風道の改造スペースの有無、排ガス性状等が挙げられる。更に管理面でも、標準運転法の徹底、石炭や液体燃料の N 分・S 分・灰分・水分等の購入条件の確立、燃料の劣化防止のための保管管理、排ガスの大気汚染物質の定期的な測定管理が求められる。

2.4.3 小型石炭焚きボイラにおけるケーススタディ事例

1) ケーススタディ対象

NOx 排出削減のケーススタディ事例として、中国で工業ボイラとして最も多く利用されている表 2.4-2に示す代表的な小型石炭焚きボイラ 2 缶を対象として NOx 排出削減に要する改善策の検討、課題の抽出を目的としたケーススタディを実施した。このケーススタディ事例は、同様の条件にある産業用や熱供給所用に設置されている小型石炭焚きボイラの NOx 排出低減対策における改善手法や課題の摘出の点で共通点が多く参考となるものである。

表 2.4-2 NOx 排出削減対策のためのケーススタディボイラの要目仕様

ボイラ設置工場業種	A 社（乳製品製造業）	B 社（食品油製造業）
ボイラ形式	自然循環 水管式	自然循環 水管式
使用石炭燃料	瀝青炭：粉炭/塊炭 粒径：3-5 mm　Max　5 mm 組成(1： ①炭 水分 5.72%、Ash 10.82%、V/M 27.36%、F/C 55.48%、N ＊%、HHV　5,293 kcal/kg ②炭 水分 1.96%、Ash 30.11%、N 0.22%	瀝青炭：粉炭+塊炭 粒径：平均 20mm 組成(2： 水分 15.35%、Ash 17.29-19.61%、V/M 33.38-30.41%、F/C 54.68-55.29%、N ＊%、HHV 5,178-5,049kcal/kg

燃焼方式	順送鎖床火格子	順送鎖床火格子
通風方式	平衡通風方式	平衡通風方式
最高使用圧力(MPa)	10	1.6
常用圧力(MPa)	8.5	1.35
蒸発量(定格 t/h)	15	25
蒸発量(常用 t/h)	Max. 9 Min. 4	22
蒸気温度（℃）	飽和	飽和
給水温度 （℃〉	Max. 38 Nor. 30 Min. 25	105
計画熱効率 (%)	―	78
運転時間 (hr/yr)	24hr × 300day＝7,200	24hr 連続
NOx 排出濃度（mg/Nm^3）	224 (O_2= 12.9%vol.)	150 （O_2＝8.2%vol.）
その他	湿式排煙脱硫装置設置 定常負荷が定格出力の 30%程度	湿式排煙脱硫装置設置 定常負荷が定格出力の 85%程度

備考：(1 (2 ：分析値には不整合箇所がみられる。V/M：揮発分 F/C：固定炭素 HHV：高位発熱量

＊測定値なし

2) 検討分野

ケーススタディにおける NOx 排出抑制に対する着目点として、燃焼・排ガス処理・エンジニアリング分野の視点から検討した。

① 燃焼分野

・Fuel NOx の影響

・燃焼機構改善による低減効果

・低 O_2 燃焼等による削減効果

・熱効率の向上による削減効果

② 排煙脱硝装置の設置

・設置の可否等

③ エンジニアリング分野

・改造に要する計画・設計・製作・工事・検収等の課題

・補機の性能等に関する情報

④ その他の方策

・燃焼方式の改造等・・微粉炭燃焼、流動層燃焼、スプレッダー燃焼等

3）ケーススタディにおける検討結果

① Fuel NOx の削減

使用石炭に含有する N 分について、受入側での炭質管理は行われておらず、供給側から提供されるスポット的な分析値や予想値で運用されており、十分な成分管理が実施されていない。N＜0.2%db であれば生成 NOx 中に占める Fuel NOx 量は少ないと想定される。従って、当該缶に於いては低 N 分石炭への転換による効果は少ない。

② 燃焼改善

順送鎖床火格子燃焼は NOx 排出に対する制御が基本的に困難な燃焼方式である。図 2.4-1 にこの火格子による燃焼機構を示す。順送火層における燃焼は、長手方向の火層面の限られた範囲で行われ、この火層で乾燥・加熱・乾留・酸化・還元の一連の燃焼過程を完了する。火層厚が厚ければ生成する灰分による巻き込み現象や粘結による吹抜現象が発生し易く、局部的に高温燃焼域を形成することが避けれない。逆に低負荷時に成りやすい薄い火層では、燃焼ゾーンが短く短時間に燃焼が完結するため酸化ゾーンで部分的に急激な燃焼が行わる。いずれの現象も NOx 生成要因となる。また火格子の構造上、燃焼は石炭粒径の影響を受けやすく、均質な燃焼を阻害する吹抜燃焼や、リドリングの増加、過剰空気燃焼と成り易い。ケーススタディ対象缶のうち、A 社の定格出力の 30%程度の低負荷で運転されている状況の缶では、火格子燃焼過程における NOx 生成低減策は、空気配分の改善や燃焼火層の制御可能範囲が低負荷のため不可能で、対策は困難である。

B 社の定格出力の 85%以上の高負荷で運転されている缶では、100～150mmn 厚焚の傾向が見られ、炭層上面の揮発成分燃焼が早く進行し易く、表層部に堆積する灰が下層の燃焼を阻害したり、灰の巻き込みが発生して未燃焼分が増加し均質な燃焼が損なわれ吹抜局所燃焼が発生し NOx の生成要因となる。NOx 生成抑制には、火格子面で燃焼の進行に従って必要なゾーンに NOx 抑制効果がある適正な空気量を供給できるように、火格子下の風箱の仕切り、風圧力の制御ができる構造に改善すること、及び石炭切出高さ・送り速度の調整が蒸気出力等と連関して自動的に制御できる方式を適用することが必要である。一般的傾向として、順送火格子燃焼は火面の制御が困難で、火格子全面が燃焼に使用できない形式である。また、二次空気による低減効果や火炎の還元雰囲気を構造的に改善出来ないため、NOx 生成抑制が困難な燃焼方式である。

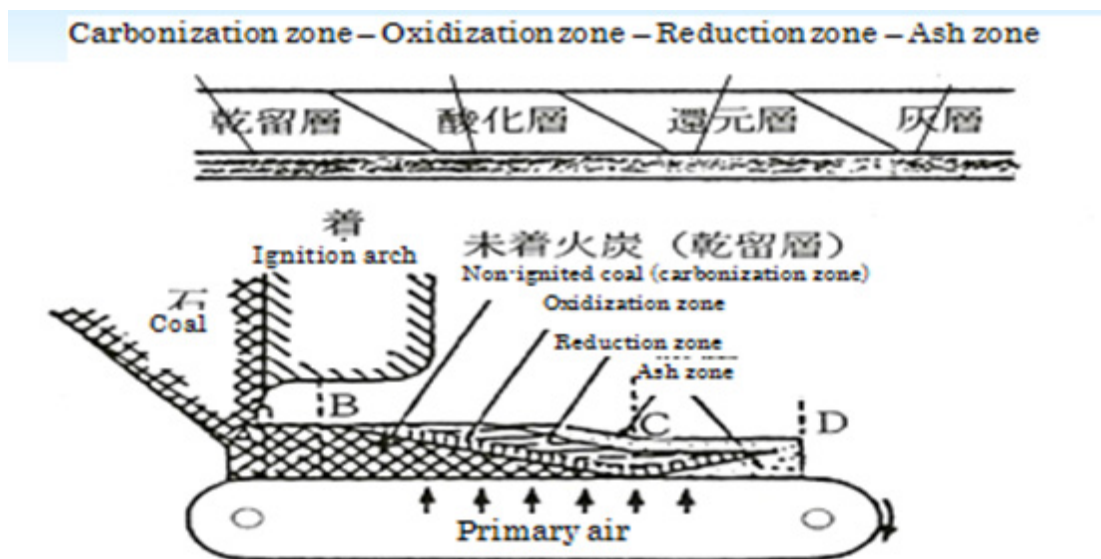



図 2.4-1 順送鎖床火格子の燃焼機構

（出所：TAKUMA カタログ）

③ 低 O_2 燃焼

低 O_2 雰囲気で燃焼を行う方式は、排ガス循環法と一次空気量を抑え理論空気量に近づけ O_2 量を抑えて NO・NO_2 生成を削減する方式がある。順送移動床燃焼では、燃焼機構面で一次空気量の削減は、燃焼ゾーンが広く、かつ、反応相の一定維持が困難であることから、空気比＜1.4~1.5 程度が最低限界である。このため、当該缶では NOx 生成量削減効果が期待できず、低 O_2 燃焼での運転は困難である。

排ガス再循環法は、O_2 濃度が 6～12％vol.と低い燃焼排ガスの一部を、新鮮空気と混合して燃焼用空気として挿入する方法である。この場合の検討課題は、火格子エレメントの耐火性や、露点生成、風道等ガス接触部の腐食対策に留意する必要がある。

NOx 削減効果に関しては、負荷状況、炭質、ガス温度、循環ガス量に相関するため、試焚きにより実証を前提とするが、前述検討課題が問題なければ 10～15％の削減効果が期待出来る方式である。しかし、B 社の缶は現状既に 150mg/Nm^3 で燃焼されておりこのようなケースでは、5～10％以上の削減は燃焼不安が生じ期待できない。また、A 社の缶は低負荷で運転しており、空気配分の調整を行うことは難しい状況である。

4) その他の低減対策へのアプローチ

① 熱効率の向上

NOx 排出総量の削減法としては、熱効率の向上による、燃料消費量の削減、排ガス量の削減がある。節炭器・空気予熱器を装備している場合は、負荷平準化や燃焼改善のみが改善対象で NOx 低減効果は＜2%である。空気予熱は火層でのクリンカー生成など炭質面の制約があり、高温回収には制約がある。

② 燃焼室熱負荷の低減

ケーススタディ・ボイラの燃焼室熱負荷は適切であるが、高負荷で運転されているボイラ、又は高熱負荷のボイラでは、炉内に蒸気吹込みを行い燃焼温度を下げて NOx 生成を抑制できる。この場合、蒸発量の低下が起こらないよう低温部で熱回収伝熱面を追加する必要がある。

③ 排煙脱硝（NH_3 吹込など）

当該ボイラでは NH_3 の脱硝効果が得られる煙道排ガス温度 ＞300℃の温度域がなく、150℃の低温部への吹込みではロスが多く脱硝効果も少ない。また、十分な反応時間がとれるスペースも無い。

④ 微粉炭燃焼への転換（低 NOx バーナー化（石炭燃料使用のケース））

燃焼室構造の面でバーナー設置に要する水管構造の大幅な改善を必要とする。{例：火炎形状上、十分な燃焼室に改造、輻射伝熱面の構造変更、燃焼ガス量とボイラ出力の関係などの検討} 最大の課題は小規模のため微粉炭化による動力費増やハンドリングの複雑化がありメリットはない。

5) エンジニアリング

当該缶に限らず、工業用ボイラの使用企業に共通する課題を下記の点が指摘できる。

① 設置ボイラに関する設計資料、仕様書、構造図、性能試験結果表等が常備されていない。このため納入メーカーのみしか NOx 対策に関わる技術的な検討が不可能である。購入時に最低限、維持管理、改善保守に要するこれらの図書は取得すべきである。

② 特に熱収支計算書、風量特性試験表、材料明細表、燃焼機能が不備な場合は、改善策の工学的計画が不可能である。

2.4.4 小型石炭焚き工業用ボイラに対する NOx 低減対策への提案

NOx 低減対策は、既設ボイラと新設ボイラでは対応が異なる。殊に既設ボイラの対策は一定の手順があり、実態の把握や改善停止期間、対策費用等の検討を含み取り組まなければならない。

「既設ボイラの改善」

1）使用石炭の炭質管理の徹底

幅広い炭質に適応可能な流動層燃焼をのぞき、微粉炭燃焼、移動床燃焼、スプレッダー燃焼では、石炭中の N 分による Fuel NOx の影響を無視出来ない。炭質により燃焼条件も変化するため、計画基準炭質に適合する石炭が使用されるよう管理する。工業用石炭ボイラーの管理者は一般的に炭質管理が不十分である。購入炭毎に下記の項目の分析値を確認することを推奨する。

・発熱量（kcal/kg kJ/kg）・・・燃焼性、石炭価格、石炭消費量に影響

・ S（%db）N（%db）・・・・SOx/NOx 濃度に影響

・粒径分布　・・・・・・・・・燃焼性-NOx 生成に影響

・揮発分（%db）水分（%）固定炭素（%db）灰分（%）

・・・・・燃焼性、NOx 生成に影響

2）現状の運転状況の確認

改善の目安を把握するため表 2.4-3に示す運転状況を把握すること。特に負荷変動が激しいボイラや低負荷、又は過負荷で運転されるボイラは運転点における火床上の燃焼点の移動や局所燃焼、火層厚などの確認も必要である。

表 2.4-3　運転状況の確認項目

確認項目	単位	備考
NOx 排出濃度	mg/Nm^3	O_2濃度測定値
定常時蒸発量負荷率	%	平均蒸発量/定格蒸発量×100
燃焼用空気温度	℃	予熱空気量率
石炭炭質	%・kcal/kg	N、S、発熱量、灰分　揮発分
排ガス温度	℃	
NH_3吹込量	kg/h、%	脱硝実施の場合, NH3 純度

3）NOx 排出削減対策

既設ボイラの運転状況確認を基にして以下のような改善策がある。

①低 N 炭への転換・・・Fuel NOx の生成量の削減

②燃焼改善・・・・・・Thermal NOx の生成量抑制

・低 O_2 燃焼

移動床燃焼・・・風箱の改善、火層の均一化、空気量制御（低空気比燃焼）

微粉炭燃焼・・・低空気比燃焼

流動床燃焼・・・低温燃焼、流動層内温度制御可能

・排ガス再循環・・・排ガスの一部を燃焼用空気として循環させる。（低 O_2 燃焼）

・燃焼室熱負荷低減・・・燃焼室内に蒸気吹込みによる低温燃焼

・低 NOx バーナーの採用・・・二段燃焼法、濃淡燃焼法など多数市販されている

③排煙脱硝

・アンモニア（NH_3）無触媒選択脱硝法

燃焼炉内や排ガス煙道中に還元剤として NH_3 を噴霧し脱硝する方法。
ガス温度が低い場合脱硝率は低下する。

「新設ボイラの場合」

1）低 NOx 排出型燃焼方式の導入

石炭燃料の場合、燃焼形式別の NOx 生成抑制策が容易なボイラ形式の順位は、瀝青炭燃料においては以下の通りである。機種選定にあたり NOx 排出規制時代に適合する機種を導入することが求められる。固定炭素分の多い石炭は燃焼の継続を一定以上の火炎長や輻射で行う火格子燃焼は不可である。一方で、流動床燃焼（沸騰型・循環型）は、流動媒体を用い低温燃焼されるため、Thermal-NOx 生成は最も少なく、低温域で生成する N2O が支配的であるため石炭中の N 分のみに留意すればよい。SOx の炉内脱硫も容易で大気汚染抑制型のボイラと言える。

流動床燃焼（沸騰型・循環型）＜微粉炭燃焼＜スプレッダー燃焼＜移動床火格子燃焼

2）低空気比燃焼機の適用

燃焼形式に関わらず低空気比は NOx 生成抑制の基本条件であるとともに、省エネルギーにも寄与する。

3）燃焼室熱負荷

過度の燃焼室熱負荷ボイラを避ける。熱負荷が高い程 NOx 生成量は増加するが、燃焼室容積は小さくなるため、価格は安くなる。導入時のメーカー比較選定に際し NOx 排出削減の指標として留意すべきである。

熱効率が高いボイラは、一般に輻射熱吸収率を大きくするため、燃焼室熱負荷を高く設計する傾向があり、NOx 生成の点では好ましくない。使用炭質、ボイラ価格、蒸気負荷変動等

を考慮のうえ導入すべきである。

4）排煙脱硝

使用石炭の関係や燃焼面対策のみで規制値が達成不可能な場合、排煙脱硝する。工業用ボイラの運用面等を考慮して、乾式アンモニア無触媒選択脱硝（SNCR）や乾式同時脱硫脱硝の適用を提案する。排煙脱硝方式は、他に多くの方式があるが、工業用ボイラは小規模のものが多いため、取扱いが簡便なように触媒の再生や水処理を必要とせず、保守や維持費が安価な方式を選定すべきである。

参考資料

1. 脱硝装置、石炭火力発電特集、火力原子力発電、Vol 35 No10
2. NOx 排出低減の対策、エネルギーの事典、日本エネルギー学会（2009）
3. 火力発電技術、エネルギー便覧、プロセス偏、コロナ社（2005）
4. ボイラ年鑑、48 号、JBA（2010）
5. ボイラにおける煤塵処理システムの指針、JSIM（1983）
6. 煤煙低減技術マニュアル（技術者用）、JSIM(1992）
7. 次世代エネルギー構想、電中研（1998）
8. 電気事業連合会調査資料（2008)
9. 電力各社の環境情報,環境行動レポート（2010）

2.5 鉄鋼生産に関する NOx 排出対策技術・運転管理技術の近年の状況

2.5.1　鉄鋼業を取り巻く状況

鉄鋼生産は国力や産業力の基礎となる性格が持つため、主要国では国内に一定の生産規模を有する施策が取られる業種背景がある。日本の鉄鋼業を取り巻く市場環境は、国内需要の停滞と、中国、インド、韓国等の追い上げを受け老朽設備の停止や経営統合、集約化等の厳しい経営環境に置かれている。日本の鉄鋼業は 1953 年川崎製鉄所（千葉）で生産開始後、大型高炉、ホットストリップミル、純酸素転炉など最新鋭の設備が続々建設され、1973 年度粗鋼生産量 1.2 億 t に達し旧ソ連、アメリカに次ぐ世界第 3 位に、1982 年には第 2 位に達したが、その後現在まで 1 億 t/年前後で推移している。一方中国の粗鋼生産量の伸長は著しく、1996 年には世界第 1 位になり、2010 年度には世界生産量の 45%に達しており、インド、韓国とともに三国は持続的な成長を維持している。

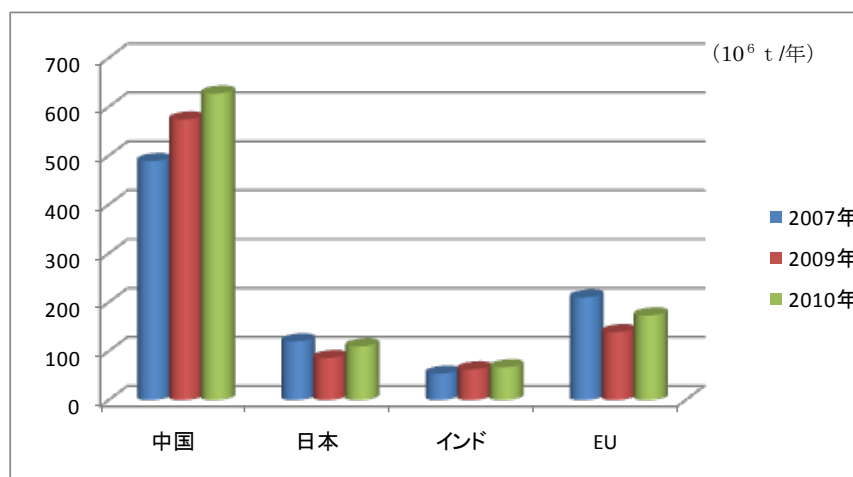
図 2.5-1に最近の日本・中国・インド・EU における粗鋼生産量の推移を示す。

出所：日本鉄鋼連盟

図 2.5-1 最近の粗鋼生産量の推移

鉄鋼生産の代表的な一貫工程は高炉を核とする焼結炉、コークス炉、高炉、転炉、電気炉や造塊、分塊、圧延加工等で構成される。大気汚染に関わる SOx、NOx、煤塵は主にこれらの工程から排出される。日本の高炉 5 社の NOx 対策は、使用燃料の削減、LNG・LPG 等のクリーン燃料の使用、低硫黄/低窒素石炭の使用等を図るとともに、燃焼管理の適正化、低 NOx バーナの設置、排煙処理の設置等の対策がとられてきた。大気汚染環境に直接影響するエネルギー原単位でみると日本の鉄鋼業は世界最高水準にあり、日本を 100 とした指数では中国 129、韓国 107、インド 132 である。更にエネルギー消費の合理化に対し、地球温暖化抑制と燃料資源の有効な利用の確保のために 2008 年に省エネルギー法が改正され、鉄鋼業（高炉製鉄業、製鋼圧延業、鋼材製造

業等）はエネルギー使用量の多い特定業種に指定され、中長期的な視点に立ちエネルギー使用の合理化を図る措置が求められている。表 2.5-1に日本の高炉 5 社 15 ケ所の高炉施設の稼働状況を示す。図 2.5-2は鉄鋼業のエネルギー原単位の国際比較を示す。表 2.5-2に製造業業種別エネルギー消費率を示す。

表 2.5-1 日本の高炉施設の稼働状況

企業	製鉄所	高炉番号	炉容積（m^3）	最近の火入れ
新日本製鉄	君津	第 2 高炉	3,273	2009 年 10 月
		第 3 高炉	4,822	2001 年 5 月
		第 4 高炉	5,555	2003 年 5 月
	大分	第 1 高炉	5,775	2009 年 8 月
		第 2 高炉	5,775	2004 年 5 月
	名古屋	第 1 高炉	5,443	2007 年 4 月
		第 3 高炉	4,300	2000 年 4 月
	八幡	戸畑第 4 高炉	4,250	1998 年 2 月
	室蘭	第 2 高炉	2,902	2001 年 11 月
日新製鋼	呉	第 1 高炉	2,650	
		第 2 高炉	2,080	2003 年 11 月
住友金属	鹿島	第 1 高炉	5,370	2004 年 9 月
		第 3 高炉		2007 年 5 月
	和歌山	第 5 高炉		2012 年休止予定
		新第 1 高炉	3,700	2009 年 7 月
		新第 2 高炉	3,700	2012 年予定
	小倉	高炉		2002 年
神戸製鋼所	加古川	2 号高炉	5,400	2007 年 5 月
		3 号高炉	4,500	2007 年
	神戸	新第 3 高炉	2,112	2007 年 12 月
JFE	千葉	第 6 高炉	5,153	1998 年 5 月
	京浜	第 2 高炉	5,000	2004 年 3 月
		第 2 高炉	4,100	2003 年 11 月
	倉敷	第 3 高炉	5,055	2010 年 2 月
		第 4 高炉	5,005	2002 年 1 月
	福山	第 2 高炉	2,828	1998 年 9 月
		第 4 高炉	5,000	2006 年 5 月
		第 5 高炉	5,500	2005 年 3 月

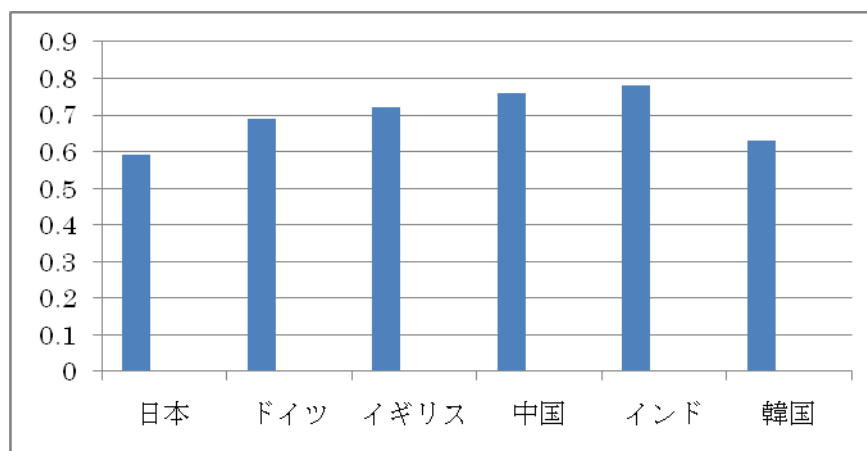
出所：日本鉄鋼連盟

出所：エネルギー効率の国際比較 RITE,2008

図 2.5-2 鉄鋼業のエネルギー原単位の国際比較（単位：t-oil/t 粗鋼）

表 2.5-2 製造業業種別エネルギー消費率(2008 年度)

業　種	エネルギー消費率（%）
鉄鋼業	27.2　（内素材系　74%）
化学製造業	35.5
紙・パルプ業	6
窯業・土石業	5.5
非素材系	25.8

出所：エネルギー白書 2010 年度

2.5.2 各社の NOx 排出状況

日本の鉄鋼各社は環境に配慮した生産活動を経営基本方針の一つとして位置付け、環境に関するパフォーマンスを環境報告書として情報公開している。各社の年度別 NOx 排出量は高炉停止や炉容量・基数が異なり、比較は適切でないが、各社の排出量の低減への取組がわかる。

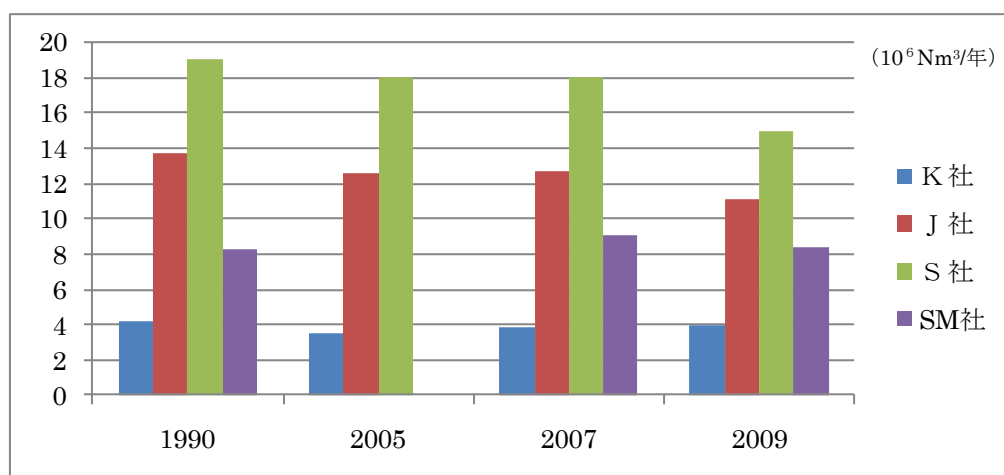
図 2.5-3に各社の NOx 排出量の推移を示す。

出所：各社の環境報告書 2010 年版

図 2.5-3 鉄鋼各社の NOx 排出量の推移

2.5.3 各社の NOx 削減対策

鉄鋼各社は NOx を含む大気汚染物質である SOx、煤塵、化学物質（ベンゼン・VOC・Dxn 類等）の削減対策を講じて環境負荷低減に取り組んでいる。参考事例として K 社が環境対策や設備の維持管理に投資している費用は約 30 億円（2009 年度設備投資額）、維持管理費 310 億円である。このうち大気汚染防止に要する維持管理費は 37%を占める。各社が取り組んだ NOx 低減対策として次の方策が報告されている。

①省エネルギー対策：使用燃料の削減

②燃料転換：クリーン燃料の使用

③燃焼管理の適正化：低空気比燃焼、過剰炉温の制限、炉圧の安定化

④低 NOx バーナの設置、排ガス再循環

⑤排ガス脱硝装置の設置または改造：焼結施設等

⑥コークス乾式消火設備 CDQ（Coke Dry Quenching）による排ガス熱回収による省エネとガス処理

⑦常時モニタリング管理による操業管理改善：正常稼働の確認

基準値や協定値の監視

地域との環境協定の自主責任の遂行

出所： J 社環境報告 HP

写真 2.5-1 省エネ形 CDQ の新設事例

出所： J 社環境報告 HP

写真 2.5-2 焼成炉排ガス処理設備

2.6 鉄鋼生産に関する対策技術導入の際の注意点、考慮すべきポイント

2.6.1 技術導入の際の注意点・考慮すべき点

鉄鋼業は産業分野において最も規模の大きい装置産業で多エネルギー消費装置産業である。NOx 排出設備は焼結炉、コークス炉、加熱炉、ボイラなどで、かつ、燃料の種類も高炉ガス、コークス炉ガス、重油、LPG、LNG、微粉炭など多岐に及ぶ。一般に鉄鋼業の排ガスは高濃度ダスト、被毒性を有する特性があるため、低窒素燃料への転換や燃焼改善による対策が主となる。

技術導入に際し、燃焼を伴う設備毎に、適応性、経済性、運用、技術信頼性、低減効果等について検討する。具体的には各要素設備について次の点が検討事項として挙げられる。

・ 投資効果の適正な評価：環境保全効果を社会的影響や地域環境負荷の低減に関わる広い分野で計量的な評価を行うこと。規模が大きく、長期連続稼働施設のため建設後の機能の信頼性や設備寿命は、地域環境への影響が大きくリスクも潜在する。環境会計的な評

価手法による投資評価が重要である。

- 固定費/変動費の長中期的な観点からの機種等の選定：原価償却、予防保全費、リスク、消耗品、薬品費など損益分界点の的確な設定が必要である。
- 焼結炉：コークス配合率、吸引風量、原料層厚が大きく影響するため、焼結鉱の品質、生産率を考慮した技術選定が求められる。
- 圧延工程：低 NOx バーナの設置では、火炎形状、通風方式、バーナ風箱スペース等が検討項目となる。
- コークス炉 : 一般には燃料転換、低空気比燃焼、燃料の二段供給燃焼などが対象である。COG の脱硫脱硝の影響も重要な検討事項である。炉構造や温度、制御方法は炉メーカーの高度なノウハウである。自社内で管理技術を有しない場合、炉メーカー及び技術導入先の指導を受けるべきである。
- 燃料転換: 油・ガス燃料に比べ微粉炭燃焼では fuel-NOx の生成が支配的のため、低 N 石炭の切換えが効果がある。炉構造により低酸素燃焼や、炉内脱硝等も検討対象となる。
- 排煙脱硝設備：焼結炉の排煙脱硝は高濃度のダストと触媒の被毒が課題である。コークス炉はガス温度と触媒反応温度の検討が必要である。

2.6.2 施設立入り検査時の考慮事項

(1) 基本的事項

鉄鋼業における焼結炉、コークス炉、高炉、転炉等の製鋼一貫工程を構成する製鉄所に対する NOx 対策を目的とした施設立入り検査時の考慮すべき基本的事項を検査側及び製鉄所側について表 2.6-1に示す。他の業種の立入検査と異なり、操業が継続している条件下の検査や各設備が NOx 排出設備として独立した系を構成しているため検査対象設備を特定する必要がある。対象設備の構造やガス量が大きいため、検査側と受検側の間で検査要領や手順、項目、期間、操業等に関して事前に入念な調整が欠かせない。

表 2.6-1 発電所施設立入り検査時の考慮すべき基本的事項

項　目	検査側　（確認事項）	製鉄所側（具備条件）
製鉄所の基本的情報	検査対象施設の特定 製鉄所の基本的要件の確認 ・原料→製品の物質収支 ・一貫工程の把握 主要設備仕様の確認 NOx 排出濃度基準値 運転記録 燃料使用量・燃料性状	計画仕様書・図面（特定設備及び　脱硝対策） 運転記録 保守記録 薬品調達記録（使用量） 燃料調達量（貯蔵量、使用量） 組成分析表（発熱量、N、灰分等） 原料
運転状況（特定施設）	運転時間（脱硝装置含む） 負荷状況	運転時間（脱硝装置含む） 負荷状況
NOx　（特定施設）	NOx、排出濃度記録 Max 値、平均値、総量値	NOx 測定記録 Max 値、平均値、総量値
モニタリング（特定施設）	測定方法（測定者、日時、機器）	測定器の調整記録（スパン、較正） 機器仕様（性能）

(2)　立入検査時における具体的な考慮事項

1）　特定された検査対象設備及びNOx排出低減対策に対する情報

検査する対象設備に関する情報について、検査側、受検側が確実な情報を共有確認すること。

① コークス炉

1) コークス炉に関する情報

・定格石炭投入量、石炭種類及び性状、粉砕後のサイズ
・NOx 排出規制値（Max 値、平均値、総量値）
・実際の運用に関する情報（負荷率、負荷変動、NOx 濃度、燃料、運転時間）
・炉構造、COD/CDQ 等ガス及び機器性能等が解る仕様書・設計書・構造図面・取扱説明書等の常備

2) 運転データに関する事項、劣化等の確認検査

運転時間（年、月、日）、発停頻度、石炭消費量、熱効率
石炭の分析値（発熱量、水分、灰分、N 分）、種類（炭種）粒径分布等
空気比制御の方法と運転実績（予熱温度等含む）
脱硝対策付設の場合→脱硝に要した薬品消費記録
脱硝装置の稼働時間（停止時間）
煤塵濃度測定記録

白煙の発生やリークアンモニアによる悪臭被害の有無

触媒の劣化現象や目詰まり、ダストの堆積現象

酸性硫安等による触媒部、機器類の腐食

3)　NOx 排出に関する事項

NOx 濃度記録、O_2 濃度（空気比）、SOx 排出濃度記録

脱硝装置の保守点検記録

4)　モニタリングに関する事項

燃料：燃料の組成分析者、分析方法、分析頻度、試料採取方法

環境測定計器類の型式（アナログ、電子）、間欠/連続、信頼性

NOx 測定：計器の型式、O_2 測定方法、ガス量測定方法、ガス温度測定方法

測定間隔、測定者

測定値の信頼性：機器較正方法と時期、較正調整者

② 焼結工程

1) 焼結炉に関する情報

使用燃料の種類、性状（N 分、S 分等）、

炉構造、排煙脱硫脱硝に関する仕様、構造図等の情報

2) 運転データに関する事項:　前述コークス炉に準じる。

3) NOx 排出に関する事項: 前述コークス炉に準じる。

4) モニタリングに関する事項: 前述コークス炉に準じる。

③ 高炉

高炉ガスは炉頂圧発電や除塵後、製鉄所内熱源用に利用されるのが一般的である。従って燃焼等用途により各々最終的には各燃焼設備で脱硝処理される。検査時考慮事項は前述設備に準じる。

④ 圧延工程等

1) 加熱炉等の燃焼機に関する技術情報

前述設備に準じるが使用燃料 LNG、油等の性状（N 分、S 分等）の情報

連続鋳造と関連した再資源化工程に関わる情報

燃焼管理に関わる制御、記録、機器等

2）排煙脱硝装置に関する情報等前述設備に準じる。

２）　　検査時の留意点

1) 複合的な検査と評価

一貫製鉄所の NOx 排出に関わる検査は、各工程の規模、設備構成、原料、燃料等の設備仕様面に関わる静的特性と、操業技術に関わる動的特性の両面について実施する必要がある。各工程から排出される大気汚染物質は、発生メカニズムも多元的で、かつ複合的に影響を及ぼすため、発生抑制や除去対策には煤塵、SOx やその他のガス成分、温度等の計量的なデータに基づく挙動評価が求められる。

2) 省エネルギー対策との連関

検査が単なる実態把握や行政行為のみの目的で実施されるのでは検査効果は半減する。全ての燃焼設備に共通する燃料消費量や排ガス量の削減に連関する省エネルギー対策は大気汚染対策に欠かせない技術対策である。日本の鉄鋼業は CO_2 削減対策として自主行動指針を掲げ厳しい市場環境のなかで、近年、多額の省エネルギー投資を実行している。省エネルギー対策は NOx 排出削減と相互に関係し相乗効果が大きい対策である。具体的な相乗効果の事例として次の項目が挙げられる。

・燃焼温度の低下→炉内耐火寿命の延命化、放熱損失の減少

・低空気比→動力削減

・高度自動燃焼制御→高効率化、省人化

参考資料

1. 日本鉄鋼連盟調査資料（2010）
2. エネルギー効率の国際比較、RITE（2008）
3. 新日本製鉄、JFE スチール、神戸製鋼所、日新製鋼各社環境報告書（2010）
4. ボイラ年鑑、48 号、JBA（2010）
5. ボイラにおける煤塵処理システムの指針、JSIM（1983）
6. 煤煙低減技術マニュアル（技術者用）、JSIM(1992）
7. 次世代エネルギー構想、電中研（1998）
8. 電気事業連合会調査資料（2008)
9. 煤煙低減技術調査報告書、JSIM（1991）
10. エネルギー白書 2010 年度版（2010）

2.7セメント製造に関する NOx 排出対策技術・運転管理技術の近年の状況

2.7.1 セメント製造における窒素酸化物削減対策

(1) NOxの運転管理

NOx 排出防止管理として、キルン運転中、赤外線吸収法により排ガス中の NOx 濃度を連続測定し、焼成制御室にて連続記録、監視している。更に、実値より酸素濃度 10%換算の NOx を求め、瞬間値、1 時間平均値および 24 時間平均値を連続記録し、排出基準及び総量規制値を常に満足する排出量となるよう、運転管理を行っている。また、排出量を各市町村へ報告している。

表 2.7-1 日本での NOx 排出基準

設備の種類	基準値(O_2=10%)
1975 年 12 月 9 日以前設置の設備	480ppm
1975 年 12 月 10 日以後設置の設備	250ppm

(2) NOx削減対策

NOx 削減対策は燃料、燃焼法、装置など技術的に様々あり、対策技術一覧を表 2.7-2に示す。

表 2.7-2 NOx 対策手法一覧

技術分類	低減原理	低減効果 (%)
燃料改善		
1.低N分燃料	N分低減	30-50
2.エマルジョン燃料	火炎温度、O_2低減	
燃焼法改善		
1.低空気比燃焼	O_2低減	10-20
2.低負荷燃焼	火炎温度低減	10-30
3.空気低温余熱	火炎温度低減	10-30
低Noxバーナー	火炎温度低減 O_2低減 滞留時間低減	20-40
燃焼装置の改造		
1.排ガス再循環	火炎温度、O_2低減	30-50
2.水分吹き込み	火炎温度低減	30-50
3.二段燃焼	火炎温度、O_2低減	30-50
4.多段燃焼	還元反応	30-50
脱硝装置		
1.無触媒還元脱硝	NH_3による還元	30-70
2.触媒還元脱硝		90以上

表 2.7-2中でセメント工場で現在用いられる一般的手法について、いくつか述べると以下の通りである。

1) 低空気比燃焼

過剰空気量を少なくし、可能な限り理論空気量に近い空気比で燃焼を行って NOx の生成を抑制するもので、省エネルギーの方向とも両立する方法。

一般に空気比を低くすると燃焼領域での酸素濃度が減少し、また実際のバーナでは火炎温度も低くなるので、両者の相乗効果により NOx の生成は低く抑えられる。この場合にはサーマル NOx とともにフューエル NOx の低減もなされている。空気比が高くなるにつれて酸素濃度が増加し、サーマル NOx、フューエル NOx ともに生成量は増加する。さらに空気比が高くなると、燃焼温度の低下により NOx は減少するが実用的でない。

一方、空気比を下げ過ぎると、すすが発生しやすくなる。必要最低限での低空気比燃焼により燃焼管理を努めることが必要である。一般的には低空気比燃焼は省エネルギー対策にもなるが、NOx の大幅な抑制は期待できない。

燃焼温度並びに燃焼域での酸素濃度が低いほど、また、高温域での燃焼ガスの滞留時間が短いほど NO の生成量は少ない。

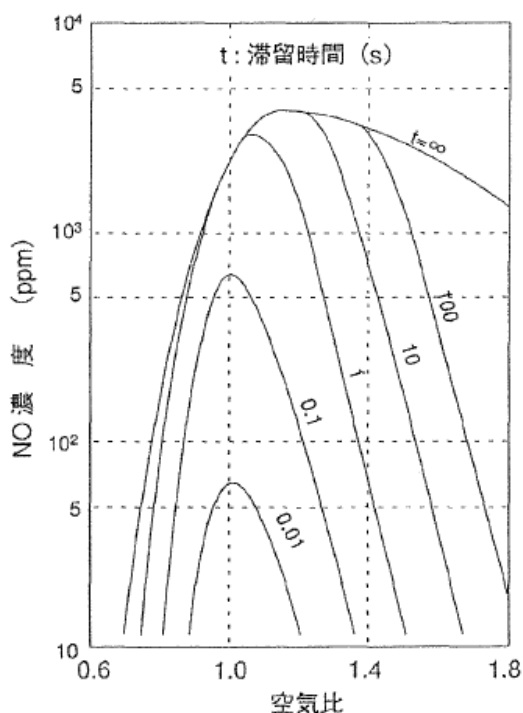
図 2.7-1は、空気比と生成 NO 濃度の関係を、理論燃焼温度における滞留時間をパラメーターとして示したものである。

出典：公害防止機器設備機材事典・公害防止機器設備機材事典編集委員会

図 2.7-1 理論燃焼温度における滞留時間と NOx 生成量

2) 低 NOx バーナ

低 NOx バーナは、各メーカーで様々な原理のものが開発され、現在かなり実用化されている。

酸素濃度の低減、火炎最高温度の低下、高温域でのガスの滞留時間の短縮等の NOx 低減方法の一つあるいはいくつかの組み合わせを、バーナに取り入れることによって NOx 低減を行おうとするもので、各種の方式のものが提案されている。

低 NOx バーナ概念図を図 2.7-2に示す。この形式は、二段燃焼や濃淡燃焼などの原理を組み込んで、段階的燃焼によって、1 段目で酸素濃度の低い燃焼状態を作り、NOx 生成を抑制するものである。

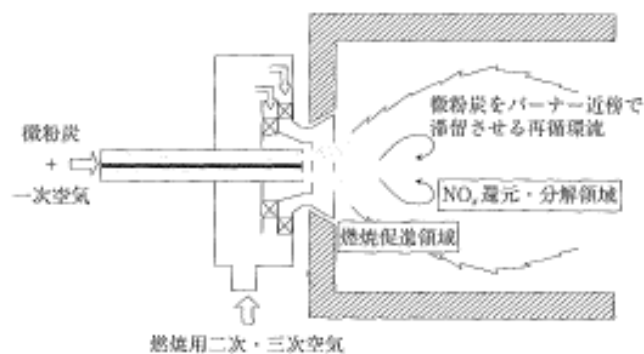
(セメント焼成用低 NOx バーナは、国内では太平洋セメント株式会社、海外では KHD Humboldt Wedag Aktiengesellshaft などで開発並びに実用化されている。)

出典 :「新・公害防止の技術と法規 2011(大気)」社団法人産業環境管理協会

図 2.7-2 段階的燃焼組込形低 NOx バーナ概念図

3) 多段燃焼

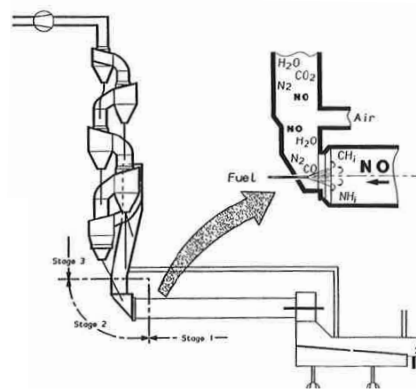
図 2.7-3に示すように、仮焼された原料がキルンへ入る部位に燃料を投入して、還元雰囲気をつくり NOx 生成を抑制する。キルン内の高温域で発生した NOx を燃料で還元し、その後燃料はクーラーで予熱された高温空気の導入により 870~980℃で燃焼を完結する。この温度域での NOx 発生量はキルン内の高温域で発生する NOx に対して無視できる量である。ここで発生した熱量は予熱、仮焼に有効利用できるため、経済性の良い還元方法である。但し、還元雰囲気部での原料付着に注意を要する。

出典：ZKG　international (1999 No.6)

図 2.7-3 キルン入口部位燃焼による NOx 低減概念図

4) 脱硝装置

①無触媒還元法

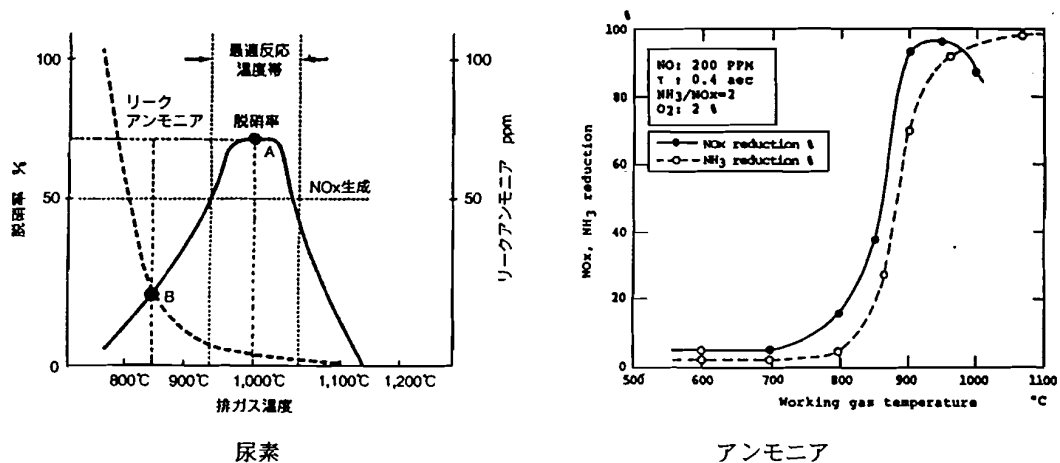
アンモニアもしくは尿素を還元剤として排ガス中に吹き込み､気相無触媒で NOx を窒素に還元する。脱硝剤の最適添加温度は、図 2.7-4に示すように、尿素の場合 950～1050℃、アンモニアの場合 900～1000℃である。一般的に、アンモニアもしくは尿素の還元剤を多く添加すると脱硝量も多くなるが、リークアンモニアも増加すると考えられる。リークアンモニアは、燃焼過程で発生する酸化硫黄と反応し、硫酸アンモニウムを生成し、排煙を不透明にする原因となるため注意が必要である。

出典：新環境管理設備事典(大気汚染防止機器)・産業調査会　事典出版センター

図 2.7-4 尿素およびアンモニアによる脱硝への温度影響

②アンモニア接触還元法

触媒を用いてアンモニアと NOx を反応させ、無害な窒素と水蒸気に還元させる方法。

③活性炭法

活性炭(又は活性コークス)により排ガスの SOx を吸着し、NOx は活性炭(活性コークス)の触媒作用により、アンモニアで窒素に還元させると同時脱硫、脱硝法。

2.7.2 中国のセメント工場における窒素酸化物削減対策の留意点

(1) NOx排出管理

モニタリングの結果をトレンドデータに反映させて、NOx を抑制するよう講ずる。また、1 時間平均値、1 日平均についても記録し、各市町村自治体に届出を報告する。

(2) NOx削減対策

基本的には NOx を発生させないよう、窒素分の低い燃料を選定することや、バーナの位置、燃料および一次空気の量の調整を行う。設備的には、低 NOx バーナの導入や窯入部位を利用した多段燃焼化の設備改造、脱硝装置の設置を行い、NOx 基準値の超過を防ぐ。

参考資料

1. 「開発途上国の大気汚染防止に係る固定発生源対策マニュアル」財団法人北九州国際技術協会
2. 「新・公害防止の技術と法規 2011(大気)」社団法人　産業環境管理協会
3. 「公害防止機器設備機材事典」公害防止機器設備機材事典編集委員会
4. 新環境管理設備事典(大気汚染防止機器) 産業調査会　事典出版センター

2.8　ガラス製造に関する対策技術導入の際の注意点、考慮すべきポイント

2.8.1　ガラス製造業の NOx 排出削減に係わる背景

中国における板ガラスの生産量は、数年前の建築ブームが沈静化したとは言え、中国統計局発表の 2013 年度各月生産月報によると前年比　+13～15％と増加傾向にある。ガラス製造業における製造品目は、建築需要の板ガラスのほかに、自動車用ガラス、光通信用ファイバーガラス、磁気ディスク基板、ディスプレイ用ガラス等があるが、中国では圧倒的に板ガラスが生産量の多くを占めている。日本の板ガラス製造業における NOx 排出規制施策は、一般の製造業よりも緩やかな措置が講じられてきたが、これは中国においても同様である。この要因は、板ガラス製造工程において、原料（珪砂・ソーダ灰・ぼう硝・カレット等）を溶解窯で約 1,500～1,600℃の高温で溶解させること、後流のフロートバス・除冷工程でも 1,200℃の高温を要するなど、多くの工程で高温状態に置かれるため Thermal NOx が生成しやすいことにある。しかしながら、中国においては大気環境改善の必要に直面しており、他の産業と同様に、NOx 総量規制や排出基準値の設定の見直しが検討され、ガラス製造業の既設工場や新設工場に対してより厳しい NOx 排出基準値が適用されることとなった。

2.8.2　ガラス製造業におけるケーススタディ事例（燃焼改善）

1) ケーススタディ対象

NOx 排出削減のケーススタディ事例として、2013 年度末までに NOx 排出濃度 700mg/Nm^3 の対策を迫られている工場を対象に改善方策や適用技術の検討を行った。表 2.8-1にケーススタディ対象となる板ガラス製造工程の燃焼に関する諸元を示す。

表 2.8-1 ケーススタディの溶解窯における燃焼条件等

項目	諸元・燃焼条件等
生産能力	1,000t/day ×1　Line, 700t/day ×1　Line
溶解窯	8 section/Line
使用燃料	3 種類の燃料を使用 ①石油コークス 　発熱量：8,000kcal/kg 　揮発分：10%、　固定炭素：90％、　灰分：0.5％ 　N 分：不明、　S 分：1.5% 　粒径(燃焼時)　＜120mesh－100％pass ②重油 　発熱量：9,000kcal/kg、　N 分：不明 ③天然ガス 　発熱量：8,500kcal/kg 　供給圧力：0.03 Pa
現状の NOx 排出濃度	2,800mg/Nm^3 O_2=12~13％vol（煙突出口測定値）.
削減目標値	700mg/Nm^3 O_2=8%vol.

溶解窯内温度	1,300～1,600℃（測定方法、日時不明） 炉天井部：1,610℃、ガラス溶液：1,550℃ 火炎部　　1,620℃
操業体制	24 hr 連続

（備考）1. 燃料発熱量は燃料供給側から提示された熱量計分析値である。単位等に不正確な点が見られる。

2. 諸元値はすべて工場側から提示された情報である。

2) 検討分野

ガラス製造工程における NOx 生成源は、原料溶融工程における燃焼由来のものである。他の産業では、主に燃焼段階で NOx の発生抑制対策を実施し、かつ、生成した NOx を排煙脱硝で除去する対策が検討される。しかし、ガラス製造業では下記①板ガラス製造工程の特徴で示すような制約があり、「燃焼」「排煙脱硝」両面から十分な削減技術の適用が困難である製造業である。

① 板ガラス製造工程の特徴

a. 溶解工程で必要とされる溶融温度は 1,500～1,600℃と高温であり、燃料の種類を問わずに、空気中の O_2 を利用する燃焼方式のうち、実用の最高温度域にあるためサーマル NOx の生成場である。

b. ガラス質の熔解状態における溶融、フロートバス、除冷等の全生産工程は、定められた温度管理の下で連続して流動、固化、製品化される。従って、粘性、流動性、温度降下勾配等は、温度制御の影響を非常に受けやすく、ガラス品質に影響なく容易に温度条件を改善する対策が取りにくい。

c. 既設の生産施設は、プラントメーカーやエンジニアリング企業で設計建設されているが、運転開始後は、通常、ガラス製造企業において、原料、品質、生産コスト等の生産ノウハウに基づいて生産されている。このため、NOx 対策にあたってガラス製造企業にこれらの条件を変更する必要が生じた際に、メーカーとの間で保証責任の問題が生じる。

②検討項目

燃焼由来の NOx 生成抑制対策の視点から燃焼分野及びエンジニアリング分野の次項の検討を行った。

a. 燃焼分野

－Fuel　NOx

使用燃料の N 分含有量、各燃料の燃焼量、制御方法など

－Thermal　NOx

低 O_2 燃焼法、溶解窯内熱負荷及び温度、燃焼機形式、溶解窯の構造等

b. エンジニアリング分野

－改善に要する計画・設計・製作・工事・検収等の課題

3) 検討結果

・Fuel　NOx

当該工場においては、固形・液体・ガスの３種類の使用燃料に含有する N 分の把握や管理は行われていない。燃焼量の時間軸でのトレンドや制御履歴も把握されておらず、Fuel NOx の検討に要する情報が不足している状況が確認された。当該ガラス製造業に限らず中国の産業界では、燃焼由来の NOx 低減対策を検討する場合に、検討すべき二つの発生源(Fuel NOx 及び Thermal NOx)のうち、燃料中の N 分に由来する Fuel NOx に係わる燃料の性状に関しての十分な管理が行われていない事例が多く見られる。

・Thermal　NOx

Thermal　NOx の生成に関係する因子は、燃焼火炎形状、火炎輝度、空気比、空気温度、溶解窯内温度、ガス対流時間、窯炉構造、窯炉内熱負荷、ガス流れ等がある。既設炉の NOx 削減のためには、まずこれらの因子と NOx 値の相関（Parameter）及びこの条件で生産されるガラス品質の確認をする必要がある。しかし、当該工場から得られた情報からは、燃焼過程の NOx 生成抑制法についての十分な検討ができなかった。

低 O_2 燃焼法として、バーナー形式や低 NOx 燃焼法等の検討が可能であるが、いずれも燃焼温度の低下や火炎形状の変更を伴う。既設炉においては、これらの選定技術の導入には、溶解温度条件と密接な関係がある為、窯炉に関する必要温度分布、熱負荷、構造に関する技術情報に基づき適切な導入技術を検討する必要がある。

燃焼ガスの炉内滞留時間は、Thermal　NOx の生成に大きく影響する。炉内滞留時間を短縮させるため、低空気比燃焼や省エネルギー効果により燃焼ガス量を低減させることが効果的であると考えられる。この場合、溶融条件への影響などを確認しながら実証試験を行う必要がある。

燃焼制御（Automatic Combustion Control System ）に関しても、自社の最適溶解温度のトレンドや炉内セクション毎の最適燃料構成をプログラム化するか、デ―タ値に基づいた制御方法を構築する必要がある。

・エンジニアリング分野

改善や対策を講じる場合、当該施設の設計条件、機能、構造の工学的情報が不可欠である。

対象工場では、検討に必要とする情報開示がなく、当該分野におけるケーススタディーは行わなかった。機器納入時に、メーカーに対して、仕様書、設計計算書、物質収支（ガス、燃料、空気等）、構造図、保証値を示す契約書等々の提出を義務化することが必要である。

2.8.3　ガラス製造業に対する NOx 低減対策への提案（燃焼改善）

板ガラス製造工程における一般的な NOx 低減対策について下記のとおり提案する。

1) 既設の製造工程に対する NOx 低減対策

①燃焼工程の NOx 生成抑制対策を検討する場合は以下の手順や項目について検討すること。

・溶解窯に関する工学的情報の収集・確認

炉内構造（容積、寸法、炉壁材質、ガス流など）

炉内熱負荷率（k J/m^3h）

炉内温度分布（火炎分布、負荷率考慮）

改造機器の装備や改善が可能なスペース等

・燃料の性状把握及び管理

N 分の管理、燃焼温度の変化、火炎形状の変化、制御方法の最適条件

・燃焼機の最適機種の選定

空気比、火炎形状、予熱空気、燃料性状変化の対応

②改善・対策には、燃焼機メーカー、炉メーカー、ガラス製造者の 3 者が協働で、導入技術別に、使用機器の機能、運転状況、品質への影響等について試行・実証すること。

③改善・対策工事期間の操業停止や試験や検証に要する時間の検討

2) 新設の製造工程に対する対策

①省エネルギーの徹底

高熱効率を実現することで燃料消費量が低減するだけでなく、NOx 総排出量も低減される。低空気比燃焼機の採用、熱回収の実施、あらゆる熱損失の削減対策（炉体放熱損失、ガス/空気の漏洩損失、未燃損失など）等の方策を講じること。

②使用燃料の性状把握及び管理の徹底

燃料の組成や性状の変化は燃焼温度の変化に影響することに注意する。使用する燃料の組成・性状の許容変動巾が不明の場合、予め実験等により検証しておくこと。

実際の燃焼温度は「燃焼効率」「低位発熱量」「燃料顕熱」等や、「燃焼ガスの低圧比熱＝ガス温度」「ガス量＝空気比」により変化する。特に灰分・水分・発熱量・燃焼効率の変動は、NOx 生成量に間接的に影響するため、使用燃料の性状管理、燃焼量/空気比の制御に留意すること。

燃料中の N 分は Fuel　NOx の生成源となるため、含有量に制限値を設けて燃料を調達することが重要である。

石油コークスや石炭のような固形燃料の場合は、含有成分の揮発分や固定炭素により、NOx 生成の要因となる火炎形状が短炎～長炎、広拡形などと変化する。また固定炭素燃焼の影響で火炎輝度や輻射率が変化し、ガラス溶融相の温度にも影響を与えるため、使用燃料の揮発分/固定炭素成分の管理は特に留意すべきである。固定炭素は、燃焼時間、燃焼効率、残炭未燃煤など燃焼機形式選定において留意すべき成分である。

③燃焼設備

溶解工程において品質を確保しなければいけないため、一定の炉内温度が要求される。そのため、燃焼面における NOx 生成低減技術は、適用出来る技術が制約され、それらの削減効果も保証が得にくい状態である。しかし、炉内の温度域を考慮したうえで、CH 系ガス燃料の使用、

予混合燃焼バーナー、低 NOx バーナーや、低 O_2 ゾーニング等の NOx 対策手法が各国の製造者で自社開発されている。これらのシステムは、現在、ガラス製造者や燃焼機メーカーの特許として所有されている技術が多く、技術提携等の形態で導入するのも選択の一つである。

④施設管理

工場管理者は、施設管理における機能の管理や事後保全に必要な次項の情報に関して、設備納入者との間で、納入時に提出義務を課して契約すること。

・NOx 関連計画条件および検収条件（温度、ガス量、濃度、ガス性状、負荷条件、検収法等）

・技術図面（構造、機器、材質等）

・保証期間（例：触媒、接ガス部、制御機能等）

2.8.4 ガラス製造業におけるケーススタディ事例（排ガス処理）

1) 排ガス条件の検証

今回、ケーススタディを実施したガラス溶解炉において使用されている燃料は、日本では使用実績のない石油コークスと重油、天然ガスの混焼である。ケーススタディ対象工場から提供のあった排ガス成分の量（排ガス量 100,000Nm^3/h、SOx 濃度 3,500mg/Nm^3、NOx 濃度 2,500mg/Nm^3、ダスト濃度 1,000mg/Nm^3）についてそれぞれ検証してみる。SO_X 量（提供値 3,500mg/Nm^3）に関しては、燃料である石油コークス中の S 分は、表 2.8-1（ケーススタディの溶解窯における燃焼条件等）では 1.5%とあるが、燃焼計算上の理論値との乖離が大きい。今回のケーススタディでは、燃焼計算に基づいて S 分 3%程度の燃料をガラス溶解炉で燃焼した場合であると想定する。また、NO_X 量（提供値 2,500mg/Nm^3）は、中国某社の天然ガス専焼炉の実績値である 2,300mg/Nm^3 よりもさらに高い数値であるが、これは石油コークス中の N 分（1.3%~3%）由来の Fuel NO_X によると想定する。一方、ばいじん量については、未燃分がどの程度飛散してくるか実績が無いので不明である。通常、ばいじん量は、重油専焼のガラス溶解炉では、200mg/Nm^3~500mg/Nm^3、天然ガス専焼炉であれば、200mg/Nm^3 程度であるので、提供値のダスト量（1,000mg/Nm^3）はこれらと比較すると高い値ではあるが、今回のケーススタディでは 1,000mg/Nm^3 として、ケーススタディを実施する。

以上より排ガス処理設備入口の条件を整理すると、表 2.8-2のとおりである。

表 2.8-2 排ガス処理設備入口の条件

項目	データ
排ガス量	１００,０００ Nm^3/hr
温度	２００ ℃（廃熱ボイラ出口）
SO_X 濃度	３,５００ mg/Nm^3
NO_X 濃度	２,５００ mg/Nm^3
ばいじん濃度	１,０００ mg/Nm^3

2) 排ガスの排出基準

既設フロートガラス溶解炉に適用される排ガスの排出基準値は、表 2.8-3の通りである。既存設備については、2014 年 1 月 1 日より、新設設備については、2011 年 10 月 1 日より、適用されているものである。

表 2.8-3 Emission Standard of air pollutants for flat glass industry (GB26453-2011)

'11 年 4 月 2 日発行 平板玻璃工业大气污染物排放标准

	改正前	改正後
ばいじん	100mg/Nm^3	50mg/Nm^3
SO_X（SO_2として）	600mg/Nm^3（210ppm)	400mg/Nm^3（140ppm)
F	5mg/Nm^3	5mg/Nm^3
HCl	30mg/Nm^3	30mg/Nm^3
NO_X（NO_2として）	規制なし	700mg/Nm^3（341ppm)

いずれも酸素濃度 8%換算値。

3）近隣国家・地区のフロートガラス溶解炉の NO_X 規制値

中国では、改正前まで NO_X の排出基準値はなかったが、改正後の値は、日本の排出基準値の 2 倍強である。しかし、韓国では、以下の表 2.8-4にあるように中国の改正後の規制値に近い値が、すでに施行されており、ほとんどのガラス溶解炉に脱硝設備も設置されている。

表 2.8-4 近隣国家・地区のフロートガラス溶解炉の NO_X 規制値

国家・地区	濃度（mg/Nm^3） O_2 ８%換算値
中国	700 mg/Nm^3 (341 ppm) ただし、都市により低い濃度基準があるかは不明。
台湾	1,602 mg/Nm^3 (780 ppm) ただし、都市により低い濃度基準あり。 2019 年 1 月 1 日～780 mg/Nm^3 (390 ppm)
韓国	834 mg/Nm^3 (406 ppm)
日本	1,602 mg/Nm^3 (780 ppm) ただし、都市により低い濃度基準あり。

脱硝設備設置に至るテスト結果について、次項に示す。

4）実ガスによる脱硝触媒活性テスト（本事業以前に実用化に向けテストした結果）

フロートガラス溶解炉における実ガスによる脱硝触媒の活性テストは、**図** 2.8-1に示す排ガス処理のダクト内に、図 2.8-2のような小さい正方形のサンプル触媒を入れ、一定時間ごとに抜き出し、触媒の活性度合いの経時変化を調査した。①は、ガラス溶解炉から排出された生ガス（スタビライザ入口)、②は、スタビライザにて NaOH を噴霧し、脱硫と同時にダストを改質された排ガス（EP 入口)、③は、脱硫、除塵された排ガス（煙突入口）と触媒をダクト中で接触させた

ものである。

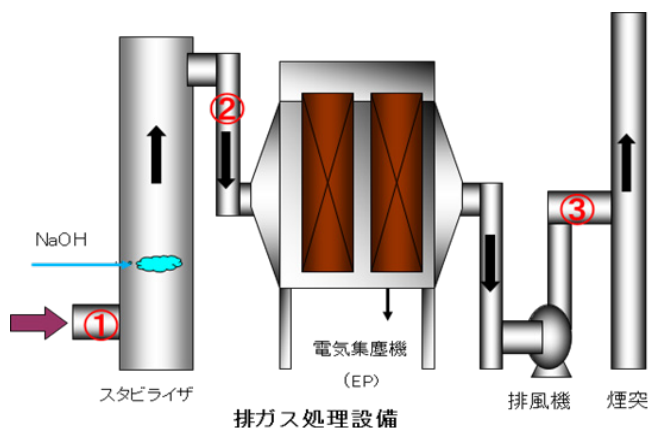
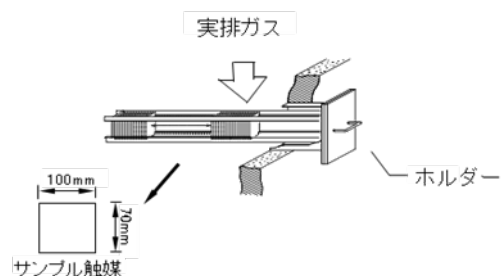



図 2.8-1 排ガス処理設備フロー　　図 2.8-2 サンプル触媒フォルダ

抜き出したサンプル触媒の活性テストの結果、触媒の設置が最適な場所は、排ガスの脱硫、除塵が行われた後、すなわち煙突前であることが、図 2.8-3から、明らかになった。

スタビライザ入口①では、約 2 ヶ月（2064 時間）で触媒の活性がほとんど失われ、EP 入口では、約 2 カ月では、80%位の活性はあるものの、劣化の安定性は、煙突入口が最善であるという結果を得た。

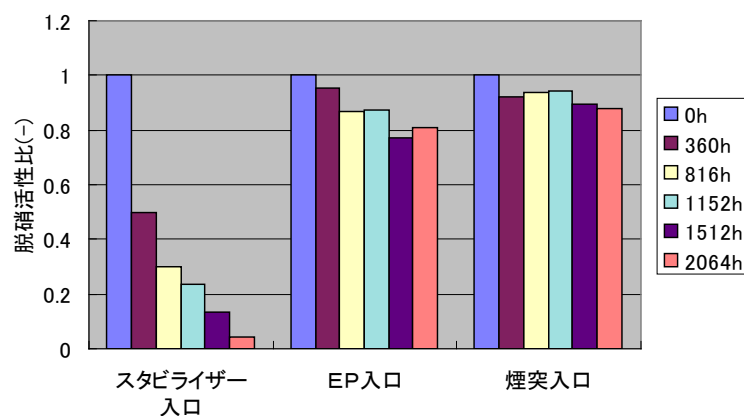



図 2.8-3 触媒活性の継時的な変化

石炭炊きボイラ等のほとんどの工業排ガスは、集塵機前で脱硝処理できるが、ガラス溶解炉は特有のダスト性状であるため、集塵機後でなければ設置できないということが、ガラス溶解炉における脱硝設備の難しいところである。

5) ケーススタディ結果

今回ケーススタディのガラス溶解炉は、図 2.8-1にあるような排ガス設備があり、これに脱硝設備を設置した場合、図 2.8-4のようなフロー、マテリアルバランスとなる。

Material Balance ***入口SO_X濃度 3,500 mg/Nm^3 の場合***

		Stabillizer Inlet	Stabillizer Outlet (EP Inlet)	EP Outlet (SCR Inlet)	SCR Outlet (WHB Inlet)	Stack Inlet (WHB Outlet)
Gas volume	(Nm^3/Hr Wet)	100,000	111,361	112,693	112,693	112,693
	(Nm^3/Hr dry)	90,000	90,845	92,634	92,634	92,634
	(m^3/Hr)	283,150	221,498	222,909	222,909	195,252
	(m^3/min)	4719.2	3691.6	3715.2	3715.2	3254.2
Temperature	(℃)	500	270	267	267	200
SO_X	(mg/Nm^3)	3,500 (1,225 PPM)		＜ 400	＜ 400	＜ 400
NOx	(mg/Nm^3)	2,500 (1,217 PPM)		＜ 700	＜ 700	＜ 700
H_2O	(%)	10.0%				
O_2	(%)drybase	＜ 10%				
DUST	(mg/Nm^3)	1,000		≒ 10	＜ 10	＜ 10

図 2.8-4 入口 SOx 濃度 3,500mg/Nm^3 におけるフロー、マテリアルバランス

この場合、脱硫する為にスタビライザで排ガス温度が低下してしまい、脱硝設備に適温な条件にすることは出来ない。これは、SO_X と、脱硝に使用するアンモニアとの反応による酸性硫安の析出を防ぐためには、図 2.8-5 に示す温度以上にする必要があるが、スタビライザでの温度低下により、脱硝設備前でその排ガス温度以上にならない事が原因である。

たとえば、SO_X 濃度が、100ppm とすると、SO_3 は、ガラス溶解炉の排ガスの実績は、SO_3 が約 3%ある。すると、この時 SO_3 濃度は、3ppm であり、この場合、排ガス温度は、283℃以上必要である。

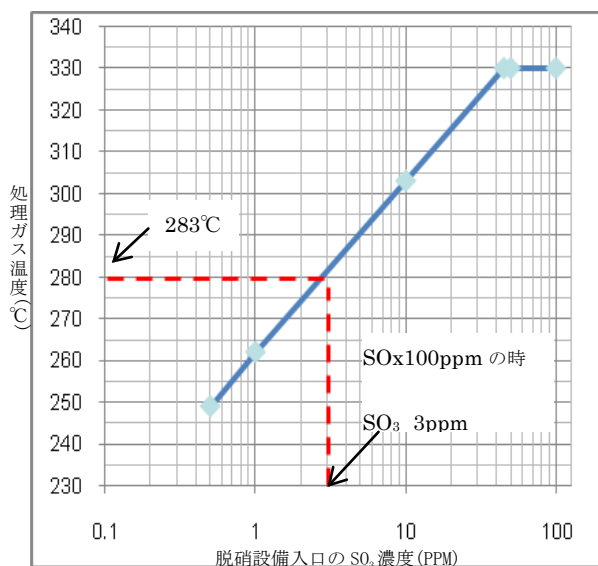



図 2.8-5 脱硝装置前の NH_3 注入下限温度

もし、燃料中の S 分が約 1.5%だとすると、SO_X 排出量は、約半分の 1,750mg/Nm3 程度になり、スタビライザにおける温度低下が上述のケースより抑えられることから、図 2.8-6 のように脱硝設備を設置することができる。

Material Balance ***入口SO_X濃度 1,750 mg/Nm^{3}の場合***

		Stabillizer Inlet	Stabillizer Outlet (EP Inlet)	EP Outlet (SCR Inlet)	SCR Outlet (WHB Inlet)	Stack Inlet (WHB Outlet)
Gas volume	(Nm^3/Hr Wet)	100,000	107,112	108,444	108,444	108,444
	(Nm^3/Hr dry)	90,000	90,529	91,310	91,310	91,310
	(m^3/Hr)	283,150	244,435	245,886	245,886	195,835
	(m^3/min)	4719.2	4073.9	4098.1	4098.1	3263.9
Temperature	(℃)	500	350	346	346	220
SO_X	(mg/Nm^3)	1,750 (613 PPM)		＜ 400	＜ 400	＜ 400
NOx	(mg/Nm^3)	2,500 (1,217 PPM)		＜ 700	＜ 700	＜ 700
H_2O	(％)	10.0%				
O_2	(％)drybase	＜10%				
DUST	(mg/Nm^3)	1,000		≒ 10	＜ 10	＜ 10

図 2.8-6 入口 SOx 濃度 1,750mg/Nm^3 の場合のフロー、マテリアルバランス

しかし、廃熱ボイラでの熱回収量は、脱硝設備を設置した場合、約半分になってしまい、中国でのフロートガラス工場は、廃熱ボイラから発生する蒸気で発電している工場が多く、排ガス処理設備を設置すると発電量は半分以下になってしまうデメリットもある。

2.8.5 ガラス製造業に対する NOx 低減対策への提案（排ガス処理）

以上のように中国のガラス溶解炉には、廃熱ボイラによる廃熱発電を設置している場所が多く、また、燃料に石油コークスを使用している為に、脱硝設備との両立をする為には、省エネを犠牲にするしかない。

廃熱発電は、設備費にかなりの投資が必要であるが、約 2 年で十分に設備投資費を回収でき、また、石油コークスについても、重油に比べ、発熱量を考慮しても燃料費が、25%安価であるという。

今回ケーススタディを作成した脱硝法（SCR 法）では、SCR 入口の排ガス温度が必要である。

燃料に低硫黄の重油を使用した場合でも、ガラス溶解炉排ガスのダストは、粘着性があり、前記のようなスタビライザにて NaOH のスプレーによるダスト改質を実施しない場合は、電気集塵機の効率低下があり、ダストにより触媒を閉塞してしまう。しかし、燃料を天然ガス専焼にすればダスト改質のための NaOH スプレー等が必要なくなるため、廃熱発電によって石油コークス燃料使用の場合と同様の発電量を回収することができるが、燃料費は、25%以上、上昇してしまうことになる。

最後に、ガラス会社のランニングコストを使用燃料に関わらず同一にするためには、低温における SCR 法による脱硝技術が必要であると同時に、脱硫・ダスト除去ができる設備が必要であるが、残念ながらこの技術は確立されていない。むしろ、ガラス溶解炉で使用する燃料の規制、たとえば、燃料中の S 分は、1.0%以下とするというような法律を制定し、かつ多少の廃熱回収は犠牲すれば、上記のような SCR 法による脱硝設備の設置が全て可能である。

3. 業種別 NOx 排出対策技術･運転管理技術 [1]

3.1 電力業における NOx 排出対策技術・運転管理技術

3.1.1 火力発電所における大気汚染防止技術

(1) 窒素酸化物(NOx)対策の概要

日本の電力業における窒素酸化物対策は、燃料対策、燃焼改善、排煙脱硝技術の開発・導入という 3 つの側面から実施されてきた。以下にその概要を示す。

1） 燃料対策

燃料対策では、低窒素燃料である軽質油（ナフサ、NGL）の使用を進めるためのボイラの改良等を進め、良質油の使用により窒素酸化物排出の抑制が図られた。

2） 燃焼改善

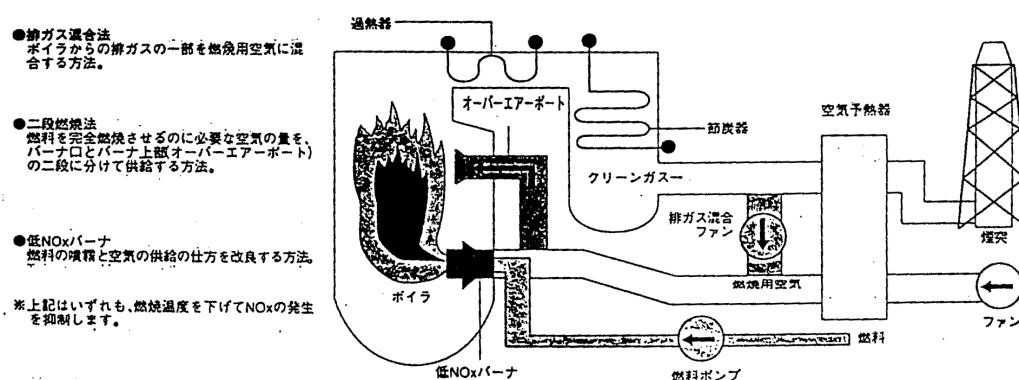
燃焼改善による NOx 排出抑制対策については、1968 年頃より調査・研究が開始され、1970～71 年にかけて、実際のボイラによる試験が行われた。
その結果、1972 年より「二段燃焼法」と「排ガス混合（再循環）法」の二通りの燃焼方式の改善が開始され、翌 1973 年からは「低 NOx バーナ」の設置が開始された。それぞれの燃焼改善の方法は、以下の図 3.1-1に示す通りである。

出典：環境とエネルギー（1995 年）電気事業連合会

図 3.1-1 燃焼改善による NOx 低減対策

1987 年までで総火力発電所ユニット基数 258 基中、233 基が二段燃焼法を採用しているほか、排ガス混合法を採用しているものが 202 基、低 NOx バーナを採用しているものが 140 基ある。ま

[1] 環境庁監修「開発途上国の大気汚染問題に係る固定発生源対策マニュアル」電力業編（H9）、鉄鋼業編（H9）、セメント製造業編（H11）、及び、環境省監修の同マニュアルのガラス製造業編（H13）の窒素酸化物（NOx）削減対策に関する部分を抜粋した（ガラス製造業編の排ガス脱硝については一部加筆）。

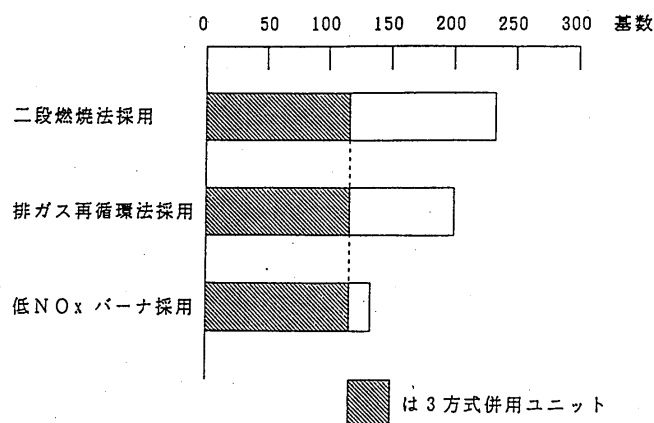
たこのうち3つの方法を全て併用しているものは111基に上っている。

出典：電気事業連合会調べ

図 3.1-2 燃焼改善対策を採用しているユニット数

3） 排煙脱硝技術の研究開発及び導入

日本における排煙脱硝技術の研究開発は、1973年頃より各メーカーによる研究開発を中心として活発に進められてきた。

その結果、1970年代の半ばから後半にかけてLNGの燃焼排ガスなどいわゆるクリーンガス用の乾式アンモニア接触還元法による技術が確立された。

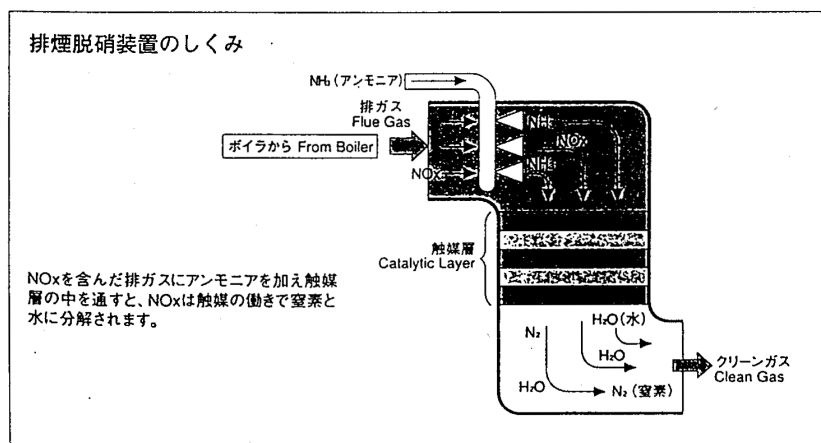
一方、重・原油・石炭の燃焼ガスに関する脱硝技術については、1977年よりその導入が推進されてきている。

出典：環境とエネルギー（1995年）電気事業連合会

図 3.1-3 乾式アンモニア接触還元法による排煙脱硝装置の仕組み

1986年までで排煙脱硝装置を設置しているユニットは87基、建設中のものは16基あるほか、炉内脱硝方式（炉内で燃焼に伴う中間生成物の還元作用を活用する脱硝方式）を採用しているユ

ニットが 11 基ある。

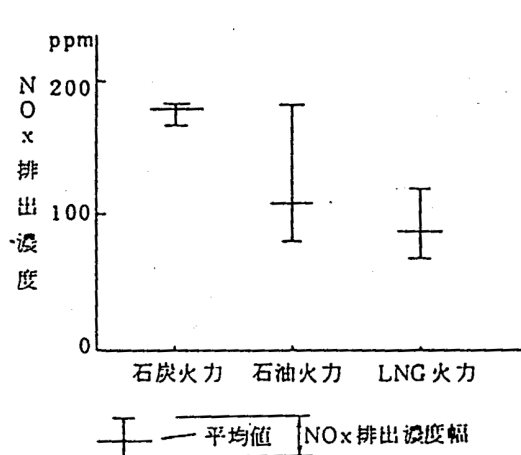
ここに示した 3 種類の対策（燃料対策、燃焼改善、排煙脱硝）を導入した場合の煙突出口における NOx 濃度の幅及び平均値を示したものが図 3.1-4 及び図 3.1-5 である。

出典：電気事業連合会調べ

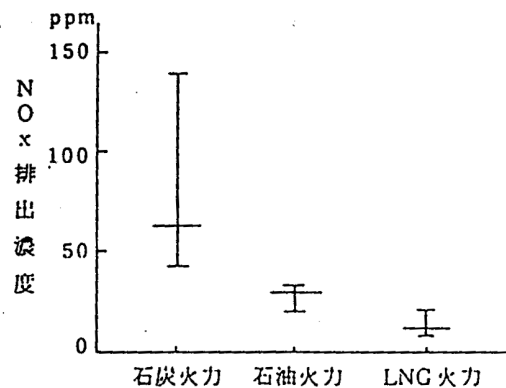
図 3.1-4 対策別 NOx 排出濃度
（燃料対策と燃焼改善を行った場合）

出典：電気事業連合会調べ

図 3.1-5 対策別 NOx 排出濃度
（燃焼改善と排煙脱硝を行った場合）

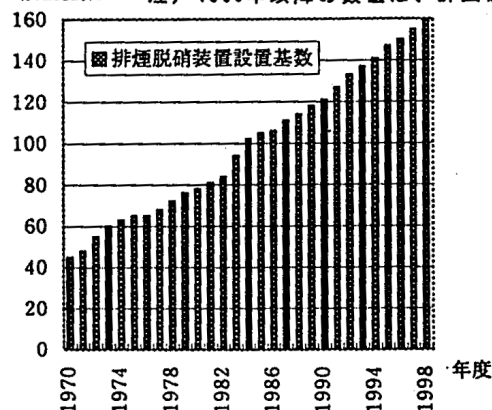
火力発電所総合でみた発電電力量当たりの窒素酸化物排出量は、1974 年の約 1.1g／kwh から 1994 年には約 0.4g／kwh まで低下している。

出典：電源開発の概要（1995 年）
通産省資源エネルギー庁編

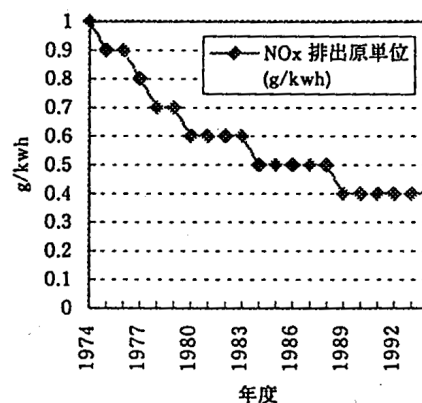
図 3.1-6 排煙脱硝装置の設置基数の推移

出典：電源開発の概要（1995 年）
通産省資源エネルギー庁編

図 3.1-7 火力発電所でみた
NOx 排出原単位の推移

(2)　　低NOx燃焼技術

1）　微粉炭焚ボイラにおける低NOx燃焼法概要

ボイラにおける NOx 抑制のための燃焼法としては、一般に次のような方法が採用されている。

(a) 過剰空気率の低下

ボイラの供給空気を減少させ、燃焼領域での過剰酸素を減少することにより、NOx 発生を抑制する方法である。

(b) 燃焼用空気温度の低下

一般に、ボイラの燃焼用空気温度は 250℃～350℃程度で運用されているが、この温度を下げると燃焼温度が低下し、NOx の生成量が低減する。

(c) 二段燃焼

二段燃焼法は、燃焼用空気を 2 段階に分けて供給し、1 段目（バーナ部）では空気比が 1 以下で燃焼を行わせ、その後流である 2 段目から不足分の空気を送って完全燃焼をさせる方法である。1 段目の空気量を少なくするほど NOx の低減効果が大きいが、燃焼不安定となったり、未燃分の発生が多くなる可能性もあり、十分な注意を払う必要がある。

(d) 排ガス再循環

この方法は、燃焼用空気に燃焼排ガスの一部を混入することで、燃焼空気中の O_2 濃度の低減化をはかり、ゆるやかな燃焼により、燃焼温度を低下させ NOx の低減をはかるものである。再循環ガス量が多くなるほど NOx 抑制効果は大であるがあまり多くすると燃焼が不安定になるので、燃焼用空気量に対し 20～30％が限度とされている。

(e) 低 NOx バーナ

バーナ構造改善による NOx 抑制には、大別して次の三つの方法がある。

a) 燃料と空気の拡散混合を緩慢にする。

（火炎の熱発生率を下げることにより、火炎温度を低下させる温度抑制効果を狙うもの。）

b) 燃焼の不均一化を促進する。

（多数のバーナのうち、何本かを燃料過剰の状態で使用し、その周囲には空気過剰のバーナか、あるいは空気のみの送入口を配置したり、または 1 本のバーナから噴出する燃料の分布が粗密になるようにして燃焼させる方法である。）

c) 火炎の熱放射を促進する。

（燃料と空気の混合方法の調節等により、火炎形状を最も熱放射の大きい形状にし、高温領域での燃焼ガス滞留時間を短縮させることを狙うもの。）

（f）炉内脱硝法

炉内脱硝法は、燃焼室内で生成した NO を燃焼室内にて炭化水素により還元するものである。炉内脱硝は二つの工程から構成されており、第 1 の工程は、炭化水素による NO の還元の工程である。本工程を成立せしめるためには次に示す 3 条件が必要である。

a）雰囲気温度は炭化水素の分解温度（約 900℃）以上であること。

b）酸素が存在すること。

c）混入する還元用炭化水素（燃料）の量は存在する酸素の化学当量より過剰であること。

第 2 の工程は、第 1 工程で発生した未燃分を完全燃焼させる工程であり、次に示す 2 条件が必要である。

d）雰囲気温度は未燃分の反応温度以上であること。

e）未燃分を完全に燃焼するのに十分な酸素量を供給すること。ただし、酸素の供給は低酸素濃度で順次混入するのが望ましい。

以上、低 NOx 燃焼法を大別して述べたが、NOx 規制が厳しくなった最近では、低 NOx バーナと炉内脱硝を組み合わせて適用するのが一般的となっている。

(3)　　排煙脱硝技術

1）　排煙脱硝法の概要･特徴

ボイラなどの固定発生源から発生する窒素酸化物（NOx）の低減対策としては、燃焼改善技術の開発や燃料転換策と並行して、排煙中の NOx を分解する排煙脱硝技術、とりわけ触媒を用いアンモニアを還元剤とする、選択的接触還元法による排煙脱硝法が実用化されており、実績も多い。

排煙脱硝技術の研究は、1970 年頃から活発に進められてきた。原理的には種々の方法が考えられており、主な排煙脱硝法を表 3.1-1に示す。ここでは、アンモニア触媒接触還元法による排煙脱硝技術を中心に、その概要を述べる。

表 3.1-1　排煙脱硝法の種類

乾　　式	湿　　式
・選択的接触還元法	・気相酸化吸収法
・非選択接触還元法	・液相酸化吸収法
・無接触還元法	・錯塩生成吸収法
・接触分解法	
・吸収法	
・吸着法	
・電子照射法	

出典：公害防止の技術と法規（通商産業省立地公害局監修）

２）　各種排煙脱硝法の原理

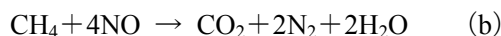
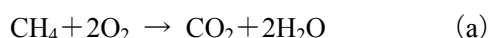
①乾式脱硝法

乾式脱硝法は、プロセスか簡単で、早くから研究・開発が進められてきた。

ｉ）選択的接触還元法は、排出ガス中にアンモニア（NH_3）を添加し、触媒層を通すことにより、NOx を無害な窒素（N_2）と水（H_2O）に分解するという簡単なプロセスで、大容量の排ガス処理に適しており、最も実用化が進んでいる。

ⅱ）非選択接触還元法は、メタン（CH_4），CO，H_2 などを還元剤とし、触媒として白金（Pt）などの貴金属を用いて接触還元する方法で、CH_4 を還元剤とした反応は次のとおりである。

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$　　（a）

$CH_4 + 4NO \rightarrow CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$　　（b）

反応速度は（a）が（b）より大きいので、O_2 が消費された後 NO の還元が始まる。従って、ガス量か多く O_2 濃度の低いボイラ排出ガスに適用することは難しい。

ⅲ）無接触還元法は、ガス温度が約 800～1,100℃の高温域でアンモニアを注入し、触媒を用いることなく脱硝する方法である。ただし、この方法はアンモニア注入量が多い割には脱硝率が低いこと、温度変化による脱硝性能への影響が大きいという問題がある。

ⅳ）Pt などの貴金属や各種の非金属酸化物を用いた接触分解法、リチウム（Li）、Na、K の炭酸塩共融物を用いて高温（約 450℃）で NOx を吸収させる吸収法、シリカゲル、モレキュラーシーブに NOx を吸着させる吸着法などの脱硝法が研究された。しかし、いずれもボイラ排出ガス用の排煙脱硝法としては、実用化の域には達していない。

ｖ）電子照射法は、ガスに電子線を照射すると、OH，HO_2，O のラジカルや原子が生成し、これらが NO，SO_2 と反応して HNO_3 と H_2SO_4 を生成する。

この原理を応用して、ガス中の NOx、SO_2 濃度に対しほぼ当量の NH_3 を添加して、電子線を照射すると硝酸アンモニウム（NH_4NO_3）と硫酸アンモニウム［$(NH_4)_2SO_4$］の固体粒子を生成させることにより、NOx と SO_2 を同時に除去する方法である。なお、固体粒子は集じん装置で捕集する。

②湿式脱硝法

湿式脱硝法は、脱硫脱硝同時処理が可能な方式として、乾式法の開発と並行して研究開発されてきた。しかし、いずれの方法もプロセスが複雑であり、排水処理が伴なうなどの問題があるため、大量のガスを処理する必要がある火力発電所では実機としては採用されていない。ここでは、説明を省略する。

３）　アンモニア触媒接触還元法の採用理由

ボイラ燃焼排ガス中の NOx を処理する場合、次の問題点がある。

①　理すべきガス量が多い。

②　NOx 濃度が ppm オーダーで、その大部分が反応性に乏しい NO である。

③　排ガス中には酸素、水、二酸化炭素、硫黄酸化物、ダスト等の妨害成分が多量に含まれている。

また、排煙脱硝装置として実用化するためには、次の様な条件を具備していることが必要である。

① 硝率が高く、長時間にわたり安定した性能を維持できること。

② 負荷変動に追従できること。

③ 二次公害を発生しないこと。

④ 装置がコンパクトでドラフトロスが少ないこと。

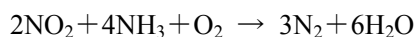
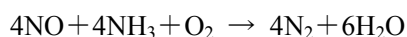
⑤ 設備費や運転費が安価であること。

アンモニアを還元剤とする触媒による脱硝法は、上記条件をいずれも満足することが実証され、現在では LNG，重・原油、石炭ボイラのいずれに対しても、最も信頼性が高いプロセスとして、広く実機に採用されている。

４）　アンモニア触媒接触還元法の原理・特徴

ガス中にアンモニア（NH_3）を添加し、触媒層を通すことにより、NOx を無害な窒素（N_2）と水（H_2O）に分解するもので、反応式は次のように表される。

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

$$2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$$

この反応の最適温度域は、300～400℃であり、ボイラとしては節炭器出口ガス温度がそれに相当する。特徴としては、次の点があげられる。

① ロセスが簡単で運転が容易であり、またトラブルも少なく信頼性が高い。

② 乾式法のため排水処理の必要がなく、また排ガスの再加熱も不要である。

③ 高い脱硝性能を得ることができる。

④ 副生成品がない。

⑤ 運転操作が単純なため、ボイラとの協調が容易である。

５）　脱硝プロセス

脱硝装置は、最適反応温度が得られる節炭器と空気予熱器の中間に設置した脱硝反応器、還元剤である NH_3 をガス中に注入するための NH_3 供給装置で構成されている。

ボイラからの排出ガスは、NH_3 注入ノズルから吹き込まれた NH_3 と混合し、脱硝反応器に導入

される。ここで、排ガス中の NOx は触媒表面上で NH_3 と選択的に反応し、無害な N_2、H_2O に還元される。

一方、気化器で気化された NH_3 は、アキュムレータを経て、ボイラ用押込み通風機の空気の一部で希釈され、NH_3 注入ノズルよりガス中に注入される。

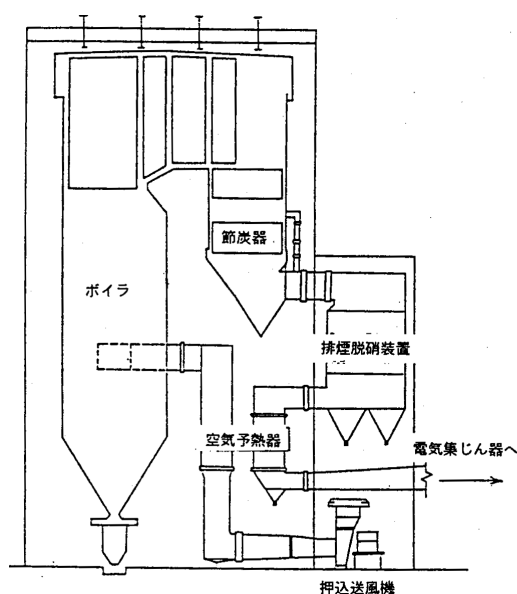
ここで NH_3 注入量は、図 3.1-9に示すとおり脱硝装置入口の NOx 濃度とボイラ負荷信号（ガス量を代表する信号）から反応器に流入する NOx 量を求め、これに所定の NH_3/NOx モル比を乗じて決定する。

出典：火力原子力発電 1984.10

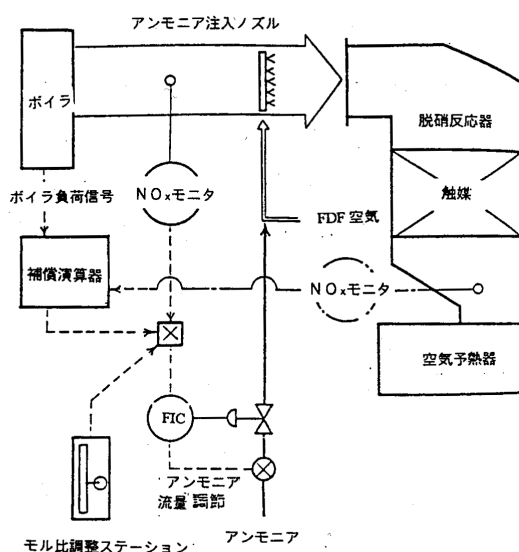
図 3.1-8 アンモニア触媒接触還元脱硫装置を含む全体配置図

出典：火力原子力発電 1984.10

図 3.1-9 NH3 注入量制御系統概念図

6） 脱硝方式

脱硝反応器の設置位置により、脱硝方式として次の 2 方式がある。

① 高ダスト脱硝方式

ボイラからの排出ガスを直接脱硝装置へ導入し、後流の集じん器で除じんする方式。LNG、重・原油を燃料とするボイラでは本方式の採用が一般的である。

② 低ダスト脱硝方式

脱硝装置の上流に集じん器を設置して、除じんした後で脱硝する方式。SOx やダストが多いガスの脱硝に採用される場合がある。

両方式とも、脱硝装置からの制約はなく、実際のプラント計画にあたっては総合的に検討して、いずれかのシステムを決定すればよい。

7） 脱硝触媒

①脱硝触媒の具備すべき条件

ｉ) 使用する温度範囲で脱硝性能が高いこと。

ⅱ）SO_2 から SO_3 への転換などの副反応が少ないこと。

ⅲ）耐久性が十分あること。

ⅳ）機械的強度及び耐熱性が十分であること。

ｖ）摩耗性の高いダストを含む排出ガスの場合には、耐摩耗性を有すること。

これらの条件を満足した触媒として、現在数種類の触媒が実用化されている。主なものとしては、担体としてチタン、アルミニウムなどの多孔質セラミックを用い、これらに活性成分として数種類の金属酸化物などを担持させたものである。

②脱硝触媒の選定

触媒は、排ガス性状に応じた性能が要求される。

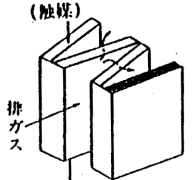
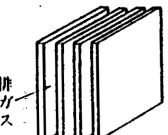
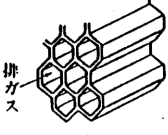
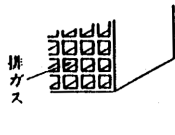
LNG を燃料としたクリーンガスの場合は、排出ガス中には劣化要因であるダストや SOx を含まないため、耐熱性のある触媒を選定すればよい。

重・原油や石炭を燃料としたダーティガスの場合は、排出ガス中にダストや SOx を含むため、これらに対する考慮を払う必要がある。

表 3.1-2にボイラ燃料種別と触媒選定上の考慮点を示す。

表 3.1-2 ボイラ燃料種別と触媒選定上の考慮点

燃料種別		考慮点
ガス		高活性、耐熱性
重・原油		高活性、耐熱性、耐ばいじん被毒 耐ＳＯx 性、低ＳＯ$_3$ 転換率
石炭	低ダスト脱硝	同　上
	高ダスト脱硝	同　上、耐摩耗性

出典：火力原子力発電 1993.10

③触媒の形状

触媒の形状として、粒状、格子状、ハニカム状、板状などが実用化されている。

クリーンガスの場合は、ダストによる閉塞がないため、粒状触媒、格子状またはハニカム状触媒が使用されている。（表 3.1-3参照）

ダーティガスの場合は、ダスト堆積の少ない格子状、ハニカム状または板状触媒の使用が一般的である。

表 3.1-3 触媒層の形状

触媒層形状	粒状触媒ガス貫流形 固定床又は移動床式（径数mm～10mmの球状などの粒子状触媒を用いる。）	板状触媒ガス並行流形	ハニカム状触媒ガス並行流形	格子状触媒ガス並行流形
主要対象排ガス	LNG燃焼排ガスのように、ダストやSOxが極めて少ないクリーンガスに固定床式が用いられ、低・中位硫黄重の燃焼ガスのように、ダストやSO2がやや多いセミダーティガスに間欠移動床式が用いられる	石炭や高硫黄重油の燃焼排ガスのように、ダストやSOxの多いダーティガスに用いられる。		

出典：公害防止の技術と法規（通商産業省立地公害局監修）

8） 脱硝反応器

脱硝反応器は、触媒容器を充填し脱硝反応を効率よく行わせるためのものである。このため、偏流や閉塞などの起こりにくい構造とする必要がある。

偏流防止対策として、ガイドベーンを設置してガス流れを均一にする。一方、閉塞に対しては、次のような対策がとられている。

①ガス平行流型の触媒を使用する。
②ダストが多い場合は、ガス縦流れ方式とする。
③ダストの堆積が生じない適正なガス流速を選定する。
④ダスト堆積防止および除去のため、必要に応じてスートブロワを設置する。

9） 設備設計上の考慮事項

脱硝装置を計画する上で考慮すべき事項は、次のとおりである。

①排出ガス温度

排出ガス温度は、脱硝性能に大きな影響を与える。脱硝性能と排ガス温度の関係を、図 3.1-10 に示す。

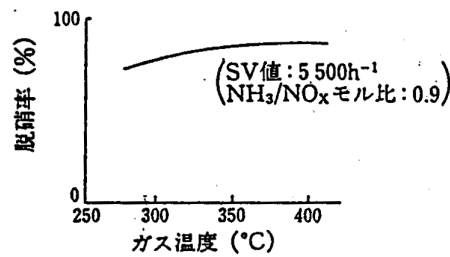
温度が低い場合は、性能が低下するだけでなく、ガス中に SOx を含む場合には酸性硫安が発生し、触媒の活性低下の原因となる。

出典：火力原子力発電 1996.2

図 3.1-10 排出ガス温度と脱硝率の関係

②排出ガス組成

ガス中には種々の物質が含まれるが、性能に直接関係あるものは、SOx とばいじんである。

ｉ）燃料中の硫黄分により排出ガス中の SOx 濃度は変化する。石炭焚きの場合は数百から千数百 ppm の SOx 濃度となる。SOx を含むガスには、一般にチタン系触媒が使用される。

ⅱ）燃料および運転条件により、排出ガス中のばいじん量は変化する。ガス焚きの場合にはほとんど零であるが、石炭焚きボイラでは数 g/m^3N から数十 g/m^3N の範囲となり、触媒の摩耗、閉塞および性能劣化の原因となる。

③触媒の経時劣化

触媒は、排出ガス中に含まれる物質および温度条件により、活性が経時的に低下する。それらの原因としては、①排ガス中の成分（アルカリ金属など）と触媒の化学的結合、②排ガス中の成分（ばいじんなど）の触媒表面へ付着、③高温度により触媒の焼結などが考えられる。

④触媒量・運用条件の設定

触媒の特性を十分考慮し、触媒量及び運用条件を適切に設定することが必要である。

ｉ）触媒量（SV 値）の設定

脱硝率は、SV 値（ガス量／触媒量）の増加にしたがって減少する傾向がある。従って設計条件に適合した脱硝性能が得られる触媒量の設定を行う必要がある。

一般に、石炭火力で $3000h^{-1}$、重油火力で $5000h^{-1}$、ガス火力で $10000h^{-1}$ で 80％以上の脱硝率が可能である。（図 3.1-11参照）

ⅱ）運用条件の設定

脱硝反応は前述の式で表され、理論的には NO1 モルに対して NH31 モルが必要であるので、アンモ二アの注入量により脱硝率は大きく変化する。（図 3.1-12 参照）

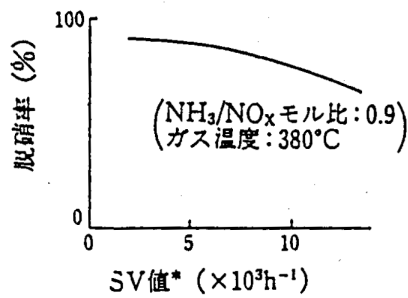
従って、リークアンモニアを考慮して、目標脱硝率が得られるように NH_3／NOx モル比を設定する。モル比は 0.8～1 程度とするのが一般的である。

出典：火力原子力発電 1996.2

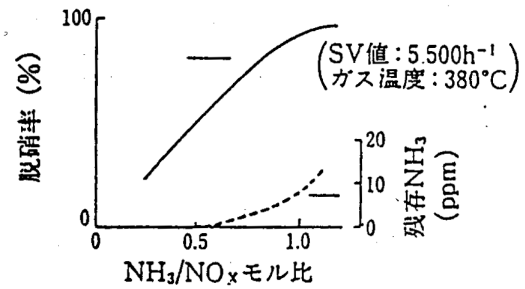
図 3.1-11 SV 値と脱硝率の関係

出典：火力原子力発電 1996.2

図 3.1-12 モル比と脱硝率の関係

１０） 触媒の管理

排出ガス性状や運転条件が、触媒の耐久性や寿命に影響を与える。従って、日常または定例的な管理が、性能維持や触媒の取替時期の決定などのために必要となる。触媒の劣化は一般には徐々に進行するため、長時間に亘る経時変化を確認していくことが重要となる。

①通常運転状態における経時変化調査

ｉ） 日常の性能管理

ⅱ）定期的な性能管理

一定条件下での脱硝率、触媒層ドラフトロスその他の運転データを記録し、経時変化を調査する。

②運転停止時における装置の経時変化調査

触媒層、アンモニア注入ノズルなどを点検し、性能低下の原因の有無を調査する。

③サンプル触媒による経時変化調査

実機触媒層から触媒のサンプルを抜取り、脱硝率・強度・物性・組成などを測定し、経時変化を調査する。

１１） 脱硝装置の建設費

脱硝装置の建設費は、燃料の種類および要求される性能により大幅に異なる。一例として、アンモニア注入モル比 0.8～1.0、脱硝率 80%程度の設備費は、概略次に示すとおりである。

重・原油焚きボイラの場合　　4～5 千円／kW

石炭焚きボイラの場合　　　　6～7 千円／kW

また、脱硝装置に必要なアンモニア注入装置の設備費は、貯蔵タンクの設備費がその大部分を占めており、装置の概略設備費は 4～5 千円／タンク容量（m^3）である。

なお、上記の設備費は、いずれも基礎工事費を含まないものである。

参考までに発電用脱硝装置のコスト例（1981 年データ）を表 3.1-4に示す。

表 3.1-4 脱硝装置のコスト例

	方　　式	設備費	運転コスト	効率	運転の難易度	適用範囲	用途	ﾒﾝﾃﾅﾝｽの難易度
条件		千円/m³/H	千円/年/Nm³/H ① NOx濃度 ② 稼働率 ③ 薬品費	%		ガス量 Nm³/H	発生設備	難/普/容
	アンモニアによる接触還元方	0.6～7.0	0.3～2.8 ① 60～400ppm ② 70%利用率 ③ 6万円/t	90以下	普	7万~300万	○ﾎﾞｲﾗｰ ○ｶﾞｽﾀｰﾋﾞﾝ ○ﾃﾞｲｰｾﾞﾙ ○ｺﾞﾐ焼却炉 ○化学ﾌﾟﾗﾝﾄ加熱炉	普
	アンモニアによる無触媒方	≧0.7	≧0.8 ① 100～150ppm ② 70%利用率 ③ 6万円/t	40以下	容易	57万~100万	○ｺﾞﾐ焼却炉 ○化学ﾌﾟﾗﾝﾄ加熱炉 ○ﾎﾞｲﾗｰ	容易

参考資料

1. 火力原子力発電（社団法人火力原子力発電技術協会）　1982 年 10 月号，1984 年 10 月号，1993 年 10 月号
2. 公害防止の技術と法規　大気編　四訂（監修　通商産業省立地公害局）
3. 三菱重工業株式会社技術資料
4. ばい煙低減技術マニュアル（技術者用）（社）日本産業機械工業会（環境庁委託）

3.1.2　運転管理に関する情報（排煙脱硝装置、燃焼技術）

(1)　排煙脱硝装置

1)　日常の管理

(a) 運転管理

排煙脱硝装置の日常の運転状態の監視は極めて重要であり、通常モル比で所定の脱硝率が得られているか、残留アンモニア濃度が増加していないか、さらに反応器および空気予熱器の差圧の上昇はないか、下流のバッフル（boost up fan ; 昇圧送風機）の振動の異常はないかなどを、常設計器により監視する。

これら日常監視で脱硝率の低下等異常が認められた場合には直ちに性能試験を行い、その原因を究明することが肝要である。

(b) 日常の点検・保守

日常点検においては、アンモニア注入装置・反応器・混合器・ダクトおよび、関連機器である空気予熱器・バッフル等について一般的な点検を行い、トラブルの未然防止に努める。

(c) 性能管理

脱硝装置を円滑に運用していくためには、触媒の性能を把握し寿命予測を行う必要がある。このためには、適切な性能管理を行うことが極めて重要であり、性能の経時変化を把握する目的で通常運用条件付近でのモル比一定による性能試験とモル比変化による性能試験を実施している。

(d) 触媒試験

実機における性能試験とは別に、触媒の活性及び物性の基本特性の推移を把握するために反応器に設置されているサンプル触媒を定期的に抜取り、触媒の性能試験を実施する。

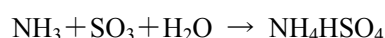
触媒の抜取りに際しては、他の触媒に亀裂を生じさせないよう充分注意を払うとともに、触媒表面へのダストの付着状況・反応器の目詰まり等についてもよく点検し、記録する。

２）　運転時の留意点

排煙脱硝として、アンモニア接触還元法が燃料、適用機種、規模等に制限がなく、経済的にも優れているので、多くの火力発電所に適用されている。このアンモニア接触還元法による排煙脱硝装置の運転時の留意点、保守、点検および性能管理について以下にのべる。

(a) 運用ガス温度

排ガス中に三酸化硫黄（SO_3）が含まれている場合（油焚・石炭焚ボイラ等）に、排ガス温度が低い低負荷時からアンモニア（NH_3）を注入して運転すると、下式のようにガス中の SO_3、NH_3 および H2O により酸性硫安（NH_4HSO_4）を生成し、触媒細孔を閉塞するため、触媒性能を低下させる。

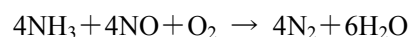
$$NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_4$$

アンモニアおよび SO_3 の濃度が高いほど、酸性硫安の析出温度も高くなるので、SO_3 濃度に応じた下限温度以上でアンモニアを注入し、脱硝装置を運用する必要がある。

酸性硫安はガス温度を 300～350℃程度まで上昇させると分解するので、その生成量が僅かであれば、脱硝性能に影響しない。しかし、大量の酸性硫安が蓄積すると温度を上昇させても性能の回復に時間がかかり、性能劣化が生じる。

(b) 運用 NH_3/NOx モル比の設定

後流機器へ悪影響を及ぼすリークアンモニアを考慮して、目標脱硝率が得られるように、NH_3/NOx モル比を設定する必要がある。

脱硝の主反応は次式で表される。

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

したがって、一酸化窒素 1 モルに対しアンモニア 1 モルが必要であり、アンモニアの注入量により、脱硝率は大きく左右される。NH_3/NOx モル比の増加に伴い脱硝率が上昇するが、リークアンモニアも増えるので、適切な NH_3/NOx モル比を設定する必要がある。

(c) 後流機器への影響

脱硝装置の運転に際しては、後流機器の運転に支障を及ぼさないよう配慮する必要がある。

3.1.3 火力発電所の排ガス測定技術

(1)　火力発電所の排ガス測定技術

1)　概 説

火力発電所では法令に基づく大気汚染物質の監視として、煙突入口で硫黄酸化物、窒素酸化物、酸素を連続測定し、ばい煙処理設備の性能管理などのために、ボイラ出口から煙突に至る煙道の各場所で硫黄酸化物、窒素酸化物、ダスト等の排ガス成分を定期的に測定分析している。以下にその例を示す。

(目　的)	(測定場所)	(排ガス成分)
(1) 大気汚染物質の排出状況の監視	煙突入口	SOx・NOx・ダスト・有害物質
(2) ばい煙処理設備の性能管理		
1) 排煙硫脱装置	装置入口・装置出口	SOx
2) 排煙脱硝装置	装置入口・装置出口	NOx・NH_3
3) 集じん装置	装置入口・装置出口	ダスト
(3) ボイラ等ばい煙発生施設の性能	Eco 出口煙道	CO・O_2・NOx・ﾀﾞｽﾄ及び燃焼管理

煙道における各測定場所の採取位置はダクトの屈曲部分、断面形状の急激に変化する部分などを避け、排ガスの流れが比較的一様に整流され、作業が安全かつ容易な場所を選ぶ。また、採取点は煙道断面形状に従って選ぶが、各測定点における分析結果の相違が少なく、ガス濃度が採取位置断面内においてほぼ均一と認められる場所では任意の一点を採取点として差し支えない。

2)　排ガス成分の測定分析方法

火力発電所の連続測定法として、$S0_2$、NO は赤外線吸収方式、酸素濃度は磁気式を採用しているが、ここでは JIS で規定されている手動式測定法について概説する。なお、連続測定法については 3.2 鉄鋼業の章を参照されたい。

①排ガス中の窒素酸化物連続分析法（赤外線吸収方式）

ｉ）測定範囲及び測定対象成分

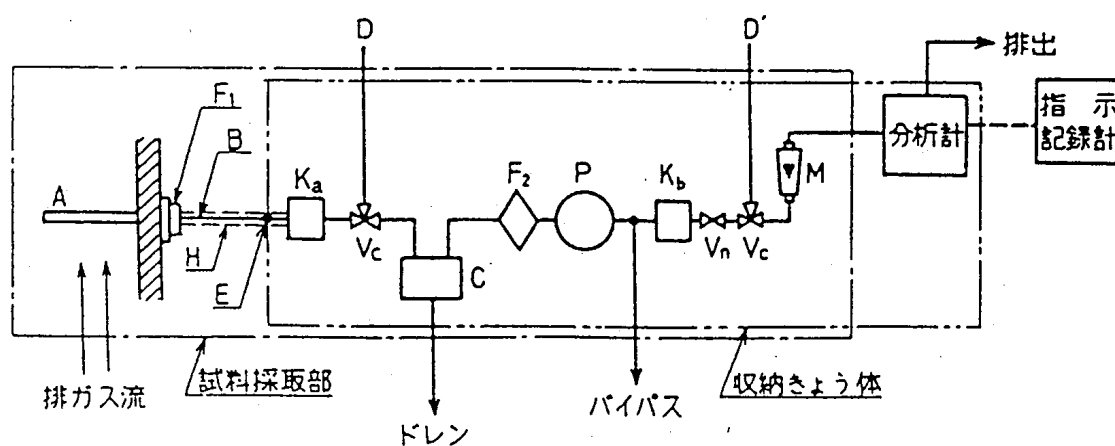
測定範囲（以下、レンジという。）及び測定対象成分は、表 3.1-5のとおりとする。なお、レンジは、表 3.1-5で示した上限、下限の間で適当なものを選ぶ。

表 3.1-5 測定範囲及び測定対象成分

原理別種類	測定範囲 ppm	測定対象物質	適用条件
化学発光方式	0～20 ↓ 0～2000	一酸化窒素 窒素酸化物	共存する二酸化窒素の影響を無視できる場合又は影響を除去できる場合に適用する。
赤外線吸収方式	0～20 ↓ 0～2000	一酸化窒素 窒素酸化物	一酸化窒素と吸収スペクトルが重なるガス、例えば二酸化炭素、二酸化硫黄、水分、炭化水素の影響を無視できる場合又は影響を除去できる場合に適用する。

ii ）計測器の構造

(a) 構造一般

(b) 構成：計測器は、図 3.1-13に示す試料採取部、分析計、指示記録計などで構成する。

A：採取管　　E：試料ガス導入口　　K_a，k_b：コンバータ　　P：吸引ポンプ

B：導管　　F_1：粗フィルタ　　V_c：切換弁

C：除湿器　　F_2：微細フィルタ　　V_n：絞り弁

D, D′：試験用ガス導入口　　H：加熱器　　M：流量計

図 3.1-13 計測器の構成（一例）

(d) 試料採取部：試料採取部は、排ガス中のダストを除去し、必要に応じて水分を除去又は一定に保つ機能をもち、対象成分の損失をできる限り抑制しつつ必要な試料ガスの一定量を連続的に分析計に供給するもので、採取管、粗フィルタ、導管、除湿器、微細フィルタ、吸引ポンプ、流量計、切換弁、絞り弁、試験用ガス導入口、コンバータなどで構成する。

a）採取管；ステンレス鋼管、セラミックス管、石英管などを用いる。
b）粗フィルタ；水分が凝縮しない温度で用いる。フィルタの材質としては、無アルカリグラスウール、ステンレス鋼網、多孔質セラミックスなどを用いる。
c）導管；四フッ化エチレン樹脂を用いる。なお、必要に応じて保温又は加熱する。
d）収納きょう体；除湿器、吸引ポンプ、微細フィルタなど試料採取部の一部、分析計などを収納する箱。
e）除湿器；空冷、電子冷却などの方式を用いる。
f）微細フィルタ；シリカ繊維、合成樹脂などの材質のものを用いる。
g）吸引ポンプ：ダイアフラムポンプを用いる。接ガス系は、耐食材料、例えば硬質塩化ビニル、フッ素ゴム四フッ化エチレン樹脂を用いる。
h）流量計；フロート形面積流量計を用いる。
i）切換弁；試料ガスなどと試験用ガスの流路切換又はその他の流路切換の操作を行うバルブで手動又は電磁切換弁を用い、その材質は耐食性のある材料であることとする。
j）絞り弁；試料ガスの流量を調節し、又は安定させるための機構に用いられるバルブで、ニードル弁などを用いる。その材質は、耐食性のある材質であることとする。
k）コンバータ；排ガス又は試料ガス中の一酸化窒素を二酸化窒素に、又は二酸化窒素を一酸化窒素に変換させるためのもので、前者を酸化形コンバータ、後者を還元形コンバータという。試料採取部の採取管から分析計入口までの適当な場所に設ける。

ⅲ）分析計

（a）分析方法の概要：一酸化窒素の赤外領域 5.3μm 付近（5300nm）における光吸収を利用し、試料ガス中の NO 濃度を非分散形赤外線分析計を用いて測定する方法である。
強度は試料ガス中の NO 濃度に比例する。
NOx として測定する場合は、還元形コンバーターにより NO_2 を NO にして合量を求める。
この方式は、 SO_2 と同様に排ガス中の水分と CO_2 の影響があるので、低濃度の測定には補償形検出器を備えた分析計の使用が望ましい。

ⅳ）分析結果

測定値は、正時から正時までの 1 時間の平均値とし、測定範囲（レンジ）の最大目盛の 1/100 まで読取り有効数字 2 桁に丸める。ただし、計測器を校正した時の 1 時間値は読取らない。

3.2鉄鋼業における NOx 排出対策技術・運転管理技術

3.2.1　鉄鋼業における大気汚染防止技術

大気汚染防止対策の基本は、省エネルギー対策である。硫黄酸化物、窒素酸化物、ばいじん等の大気汚染物質は、燃料その他の物の燃焼等に伴って発生する。従って、その発生量を抑制するためにまず燃焼改善を図り、燃料を削減することが重要である。その結果、汚染負荷量の軽減につながり、さらには排ガス量減により、排ガス処理を行う際の設備コストダウンに繋がる。粉じんも同様で、極力効果的な集塵を図り、集塵容量を少なくすることが重要である。

１）　窒素酸化物(NOx)対策の概要

鉄鋼業においては、焼結炉、コークス炉、加熱炉、ボイラ等あらゆる燃焼設備が発生源であるが、なかでも焼結炉、コークス炉は NOx 負荷量の点から主要な発生源である。

発生源が多岐にわたっていることから、NOx 防除は困難な問題であったが、鉄鋼業界内に研究協力体制を作り、広く官界、学界、関連業界の協力を得て、NOx 防除技術の開発を推進した。また同時に、鉄鋼各社において、独自に NOx 防除技術の開発を推進した。

①燃焼改善

燃焼改善のうち、低空気比燃焼は対コスト効果を考えれば効率的な対策の一つであり、低 NOx 化と同時に、省エネルギー対策に大きく寄与した。加熱炉、ボイラ等燃焼設備全般に普及している。また、低 NOx バーナの開発にも力を注ぎ、二段燃焼式、排ガス自己再循環式、水蒸気添加等のバーナが開発され、実用化された。

②排煙脱硝技術の開発

焼結炉は、一貫製鉄所の主要な NOx 発生源であるが、その排ガスは含じん濃度が高く、温度も低い。そのため代表的な排煙脱硝技術であるアンモニア選択接触式還元法を焼結排ガスに直接的に適用しようとすると、ダストによる触媒の閉塞・被毒と反応温度までの加熱費用が問題となった。そのため低温活性を持ち、ダストに耐性を持つ触媒の開発が行われた。現在、焼結排煙脱硝装置は、脱硝の前に脱硫、除じんし、さらに排ガスを加熱・昇温している。また、排ガス中に含まれる CO ガスを酸化して得られる酸化熱を利用して昇温している。

２）　大気汚染防止対策の成果

上記の対策を実施した結果、各製鉄所からの各環境汚染物質の排出量は大幅に減少し、厳しい排出基準の遵守は当然のこととして、地域の環境改善に大きく貢献している。

①窒素酸化物

燃焼方法の改善や低NOxバーナの採用により､加熱炉やボイラ等でのNOx低減が行われた。その結果、製鉄所からのNOx排出量は約3割減少しているが、製鉄所周辺のNO_2環境濃度は横這いの状況で、現在も同水準である。これは移動発生源の影響が大きいためと考えられる。

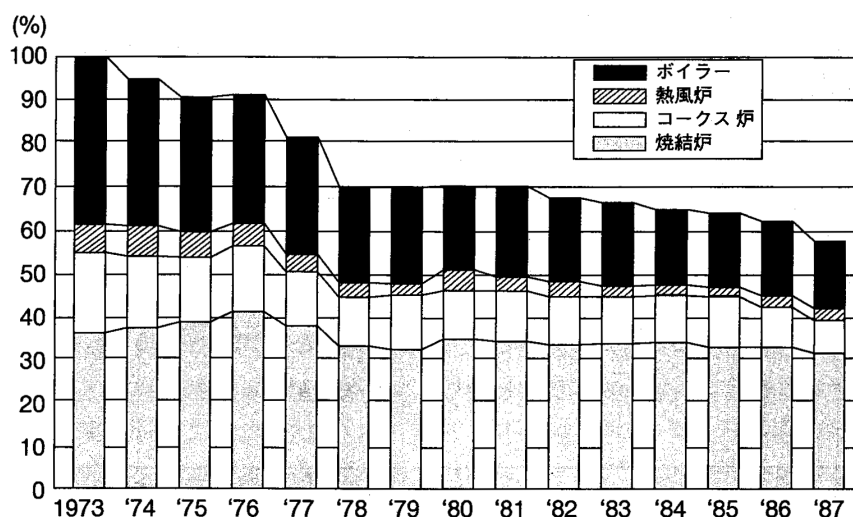



図 3.2-1 NOx排出量の推移（1973年を100とした割合を示す）

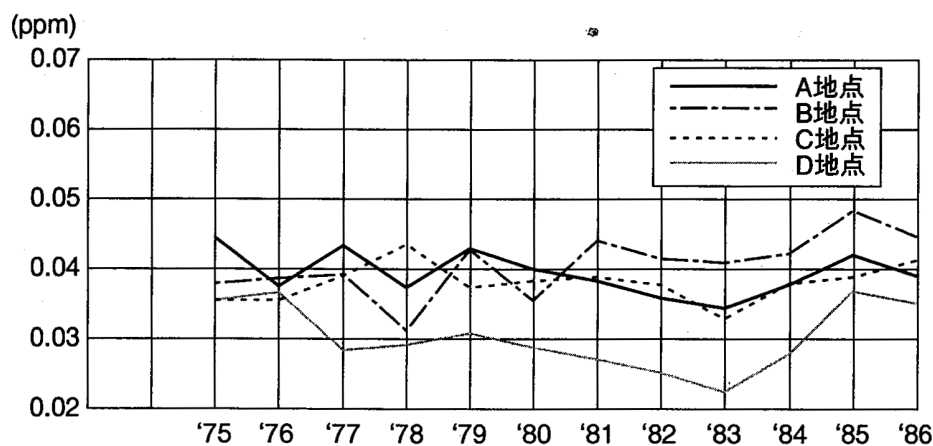



図 3.2-2 製鉄所周辺のNO_2環境濃度（日平均値の98%値）

3） 生産工程別の窒素酸化物(NOx)対策

NOxはすべての物の燃焼により発生する物質である。鉄鋼業においては､焼結炉､コークス炉､加熱炉、ボイラ等多種類の設備があり、また、使用される燃料も高炉ガス、コークス炉ガス、重油、LPG、LNG等多岐に及んでおり、NOx発生要因は変化に富んでいる。設備毎のNOx発生要因を究明し、適応性、低減効果、経済性等を十分に検討して各ケースに適合した対策を講じなければならない。

一貫製鉄所の各工程における主な大気関連対策を図 3.2-3に示す。

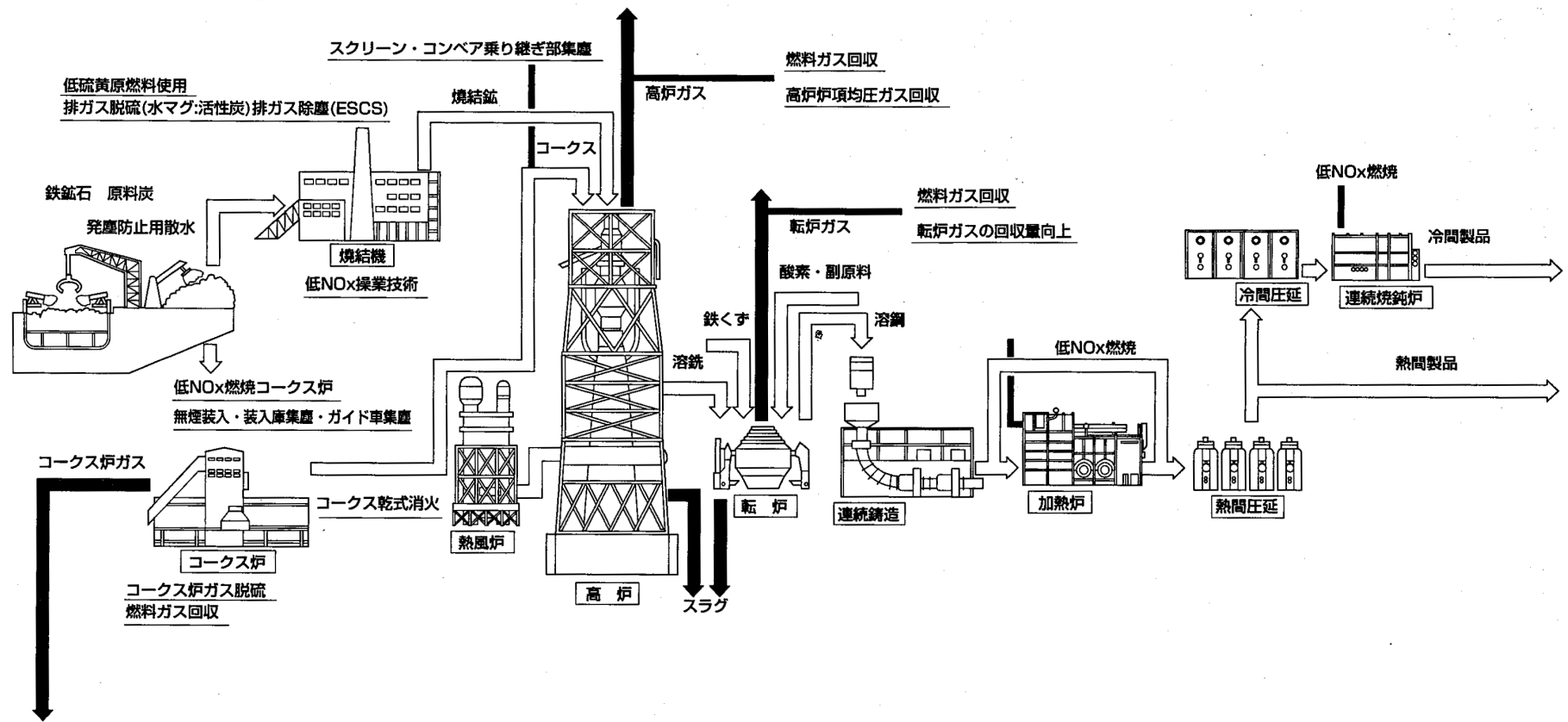



図 3.2-3 鉄鋼業の環境対策（大気関連対策）

４）　一貫製鉄所における製造プロセスと大気汚染物質

①焼結工程

焼結工程では、高炉を能率よく操業するためには、装入する鉱石をいろいろ混ぜ合わせて品質を平均化（オアーベッディング）したり、粉状の鉄鉱石類を石灰石、粉コークスと混ぜ、一定の大きさに焼き固めて焼結鉱としたり、あるいは微粉鉱を団子のような形に固めペレットにして装入するなど各種の方法がとられている。

近年高炉の操業能率は大幅に向上したが、それにはこのような原料の事前処理に関する研究の発展と技術の進歩が大きく貢献しており、特に自溶性焼結鉱をはじめペレットの使用増加によるところが大きい。

焼結工程において発生する大気汚染物質は、原料処理輸送系統、焼結機排鉱部及び成品処理輸送系統の粉じん、焼結鉱の焼成によって排気中に含まれる SOx、NOx 等である。

原料処理系統、焼結機排鉱部並びに成品処理輸送系統は主として環境集じんであり、それぞれの系統毎にバグフィルターまたは EP を設置し、焼結焼成による大量の排気を集煙する主排風機には大型の電気集塵機（EP または ESCS）が設置されることが望ましい。

SOx 対策は焼結鉱製造に使用される原燃料の低硫黄化、排ガス脱硫及び集合高煙突による周辺環境への影響低減等の方法があるが、対策の方向としては排ガス中の SOx を低減する方法を採用すべきである。排ガス脱硫には種々の方法があり、排ガス量、脱硫効率、設備コスト、排出基準値（目標排出量）等を検討して設備の採用を決定すべきである。

NOx はすべての物の燃焼により発生する物質であり、焼結工場の排ガスにも当然含まれる。NOx 発生のメカニズムは複雑であり、使用燃料や燃焼条件等によって発生量も変化する。したがって、NOx 対策設備の NOx の発生要因、設備の適応性、低減効果、経済性、周辺条件等を十分考慮して適切な設備を採用すべきである。

表 3.2-1に焼結工程における大気汚染物質と防止対策例を示す。

表 3.2-1 焼結工程における発生汚染物質

工　程	発生箇所	発生汚染物質	防止対策例
鉱石処理	鉱石コンベアー 配合槽	粉じん 粉じん	バグフィルター又はEP バグフィルター又はEP
焼結鉱焼成	焼結機主排ガス	ばいじん SOx NOx	高煙突、EP 排煙脱硫設備 排煙脱硝設備
破砕・冷却	冷却機	粉じん	バグフィルター又はEP
焼結鉱処理	破砕機・篩、コンベア、 焼結鉱槽	粉じん	バグフィルター又はEP
集じんダスト処理	ダスト処理場	粉じん	散水、密閉化、集じん

②圧延工程

圧延工程において発生する大気汚染物質は、加熱炉のばいじん、SOx、NOx および鋼片手入れのための溶削、鋼片の切断等による粉じんである。加熱炉の SOx 対策は燃料の低硫黄化が最も効果的で、脱硫コークス炉ガス、低硫黄重油、LNG 等の使用が望まれる。粉じん対策は局所集じん及び建屋集じんの組み合わせによって対処できる。

表 3.2-2に圧延工程における大気汚染物質と防止対策例を示す。

表 3.2-2 圧延工程における発生汚染物質

工　程	発生箇所	発生汚染物質	防止対策例
鋼塊・鋼片加熱 圧延機	加熱炉排ガス煙突	ばいじん SOx NOx	湿式集塵機 （サイクロン、ロートクロン、EP) 脱硫設備 低NOx燃焼
ガス溶削・切断	鋼片手入れ作業場、 鋼板切断場所	粉じん 粉じん	集塵機（サイクロン、ハグ） 〃
集じんダスト処理	ダスト処理場	粉じん	散水、密閉化、集じん

５）　NOx制御技術

① NOx の生成機構

NOx は窒素と酸素の結合状態によって数種類の化合形態が知られているが、一般の燃焼装置から排出される窒素酸化物は 90%以上が NO であり、少量の NO_2 を含む。この NO と NOx の和を NOx と呼んでいる。

燃焼によって発生する NOx は、次の二つの経路により生成される。

・燃焼用空気の中に含まれている窒素と酸素が高温状態で反応して NOx となる。
　この場合は温度が高いほど発生しやすく Thermal NOx と呼ばれている。

・燃料中に含まれる各種の窒素化合物の一部が燃焼に際して酸化されて NOx になる。
　この NOx は Fuel NOx と呼ばれる。

ｉ）Thermal NOx の生成

Thermal NOx の生成については、Zeldovich の反応機構が一般に認められている。

$O_2 + M \Leftrightarrow 2O + M$

$N_2 + O \Leftrightarrow NO + N$

$N + O_2 \Leftrightarrow NO + O$

ただし　M；第三物質

一方、燃料に対して O_2 の割合が小さくなるときは、火炎中での OH 濃度が高くなり、次式で

示される反応が重要であるとも言われている。

N＋OH ⇔ NO＋H

図 3.2-4は Zerdovich 機構を適用した場合の生成 NO 濃度と空気比、滞留時間及び燃焼温度との関係を示したものである。空気比が一定の値までは高くなればなるほど、また滞留時間が長くなればなるほど NO 濃度が高くなる。しかし、空気比が一定値を越えて高くなると、燃焼温度が低下して NO 濃度は逆に低下する。

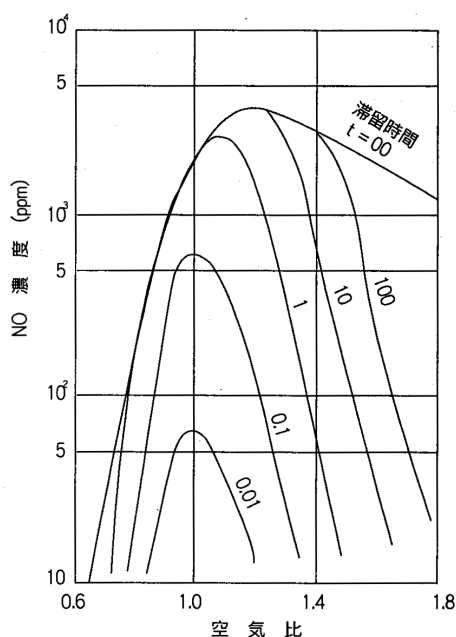



図 3.2-4 理論燃焼温度における空気比、滞留時間と NO 濃度との関係

ii）Fuel NOx の生成

Fuel NOx の生成機構については、NOx が炎中で先ず CN 化合物になることは一般に認められているが、どのような機構で NO になるかについては定説がない。しかし、窒素酸化物が火炎中に存在すると、これらのうちかなりの部分が NO になると言われている。

石油系燃料や石炭中のキノリン、ピリジン、気体燃料中の HCN，NH_3 などの窒素化合物中の N 分が空気中の N_2 に比べて、より NO を生成しやすいとされている。主な燃料中の窒素及び硫黄含有量を表 3.2-3に示した。

表 3.2-3 燃料中の窒素及び硫黄の含有量

燃料種類		窒　素	硫　黄
固体 (wt%)	石　　炭	0.7 ～ 2.2	0.3 ～ 2.6
	コークス	0.6 ～ 1.4	0.2 ～ 1.0
液体 (wt%)	原　　油	0.03 ～ 0.34	0.1 ～ 3.0
	C 重 油	0.2 ～ 0.4	0.2 ～ 3.0
	B 重 油	0.08 ～ 0.35	
	A 重 油	0.005 ～ 0.08	
	軽　　油	0.004 ～ 0.006	0.03 ～ 0.50
	灯　　油	0.0005 ～ 0.01	0.001 ～ 0.2
気体 (g/m^3)	COG　(粗)	0 ～ 9	1.5 ～ 7
	COG　(精)	0.02 ～ 0.5	0.05 ～ 0.7
	BFG	tr	tr
	LDG	tr	tr
	LPG, LNG	tr	tr

出所:日本鉄鋼連盟編〔鉄鋼業における NOx 防除技術開発の現状〕(1977/4)

燃料中の窒素分がすべて NO に変換したと仮定した場合に対する実際の変換量との比を Fuel NO 変換率と呼んでいるが、この値はおおよそ 12～15%の範囲にある。

iii）NOx 抑制の基本原理

燃焼に伴う NOx の発生を抑制するためには、上述の生成機構から次の点を実行すれば良い。

・N 化合物含有量の少ない燃料を使用すること。
・燃焼域での酸素濃度を低くすること。
・高温域での燃焼ガスの滞留時間を短くすること。
・燃焼温度を低くすること。特に局所的高温域を無くすこと。

図 3.2-5に NOx の生成要因、低減原理及び低減対策技術の関係を示した。

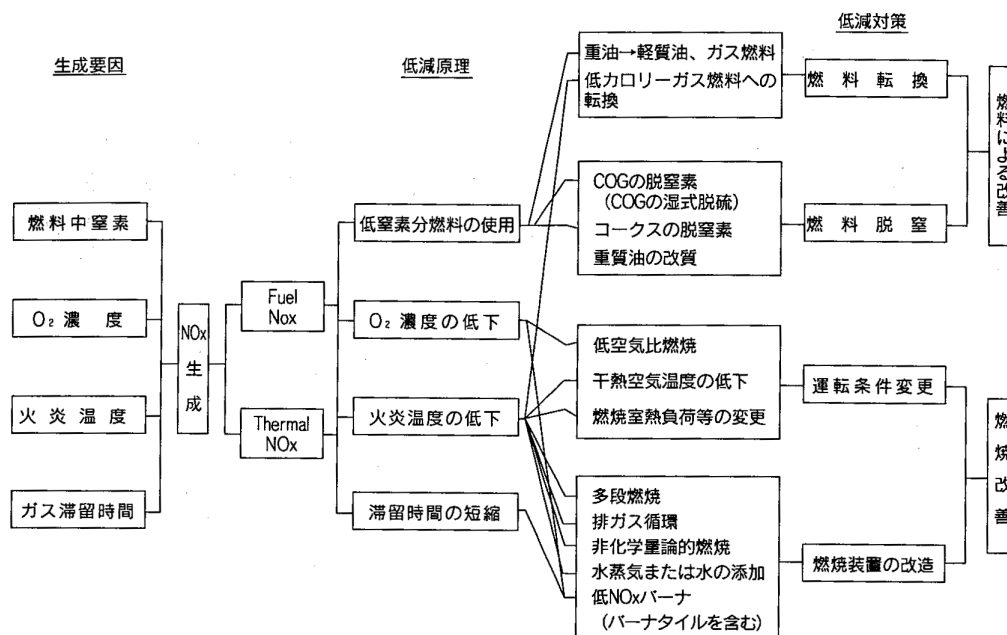



図 3.2-5 NOx の生成要因、低減原理及び低減対策

②NOx 抑制技術

ｉ）燃料改善

(a) 燃料転換

燃料中の窒素は燃焼によって酸化され Fuel NOx になるので、窒素分の低い良質の燃料に転換することは有効な NOx 低減対策となる。

一般に硫黄の少ない燃料は窒素も少ない。したがって、SOx 対策として推進すべき低硫黄の良質燃料への転換は、同時に NOx 対策にも役立つ。

(b) コークス炉ガスの脱窒

製鉄所のエネルギー源として利用されている COG には窒素分が 1～9g/m^3程度合まれている。これは燃料ガス及び燃焼用空気の予熱温度が 800～1000℃と高く、かつ燃焼室での滞留時間が 4～6 秒と長いこと、また、燃焼室の数が多いためそれぞれの空気比の細部調整が困難なことなどによる。

コークス炉ガスの脱硝設備として乾式アンモニア選択還元方式で行った試験例を図 3.2-6に示す。

この設備ではオープンバイパス方式を採用し、反応塔に用いる触媒は比較的低温での脱硝活性が高く、かつ耐 SOx 性を有する PARANOX 触媒を使用している。

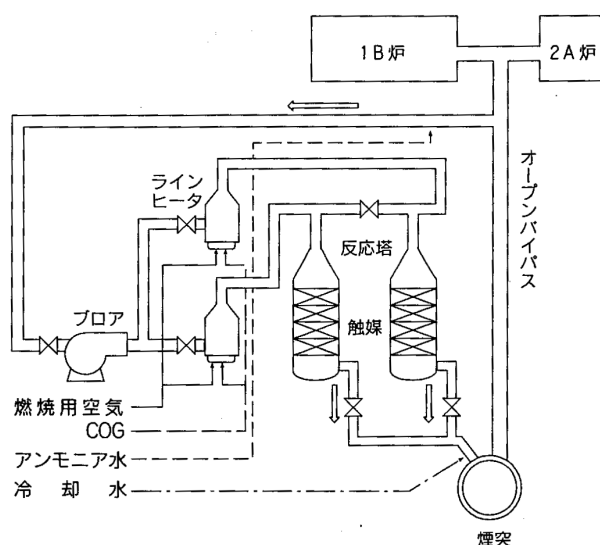



図 3.2-6 コークス炉脱硝設備フローシート（試験例）

このように燃料源である COG を脱硫及び脱硝することにより、COG を使用している設備からの NOx 発生量は大幅に軽減できる。脱硫、脱硝処理をして CS 及び N が 90%以上除去された COG を加熱炉の燃料として使用した場合の NOx 低減効果例を図 3.2-7に示した。

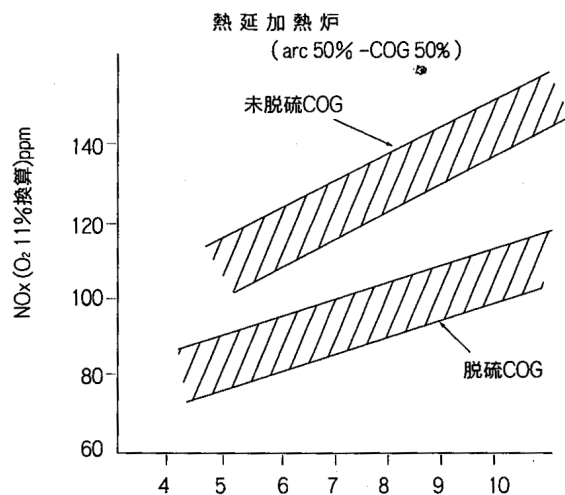



図 3.2-7 脱硫、脱硝 COG 使用の効果

ii）燃焼改善

（a）低空気比操業

低空気比操業は、過剰空気量を少なくし、可能な限り理論空気量に近い空気比で燃焼を行っ

て NOx の発生を抑制するもので、省エネルギー対策ともなる。したがって、先ず第一に実施すべき方法である。

図 3.2-8に加熱炉での低空気比燃焼による NOx 低減効果を示した。しかしながら、空気比を下げすぎるとすすが発生しやすくなり、最適な燃焼管理を行う必要がある。

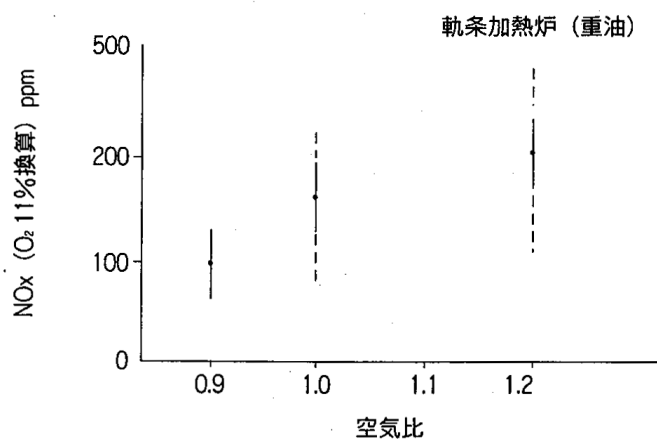



図 3.2-8 低空気比燃焼による NOx 低減効果例

このため、燃焼管理に自動制御システムを採用することが好ましく、自動制御を実施した例では､図 3.2-9に示すように排ガス中の O_2 濃度を 1%減ずることによって NOx は約 10%減少した。このときの省エネルギー量は O_2 1%当たり約 5000Kcal/t-slab であった。

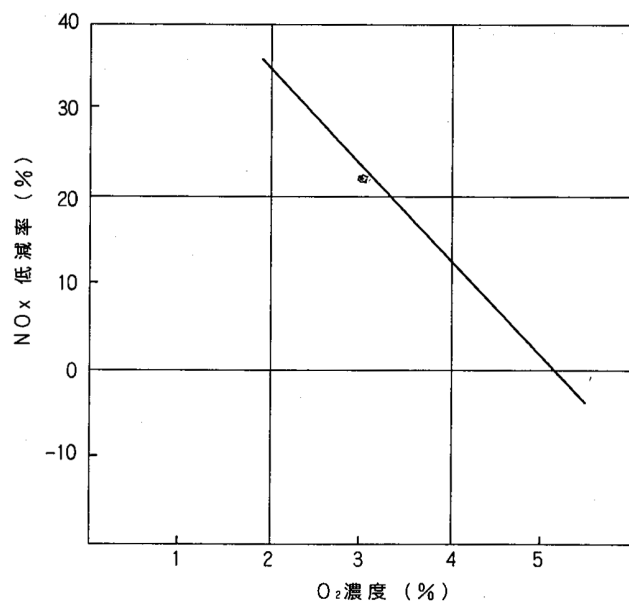



図 3.2-9 低酸素自動制御操業による NOx 低減効果例

（b）多段燃焼法

燃焼用空気を二段もしくはそれ以上に分割し、一段目において供給する空気量を理論空気量の 80～90%程度に制限し、不足の空気は二段目以降に供給して完全燃焼させる方法である。 これは、急激な燃焼反応を抑制して火炎温度の上昇と局部高温域の出現を防止するとともに O2 濃度の低下によって NOx 発生を抑制するものである。

図 3.2-10に熱延加熱炉の例を示す。均熱帯の空気比を 1.1 から 0.9 に下げ、不足空気を他のゾーンに投入することにより、NOx 濃度が約 20%低減した。

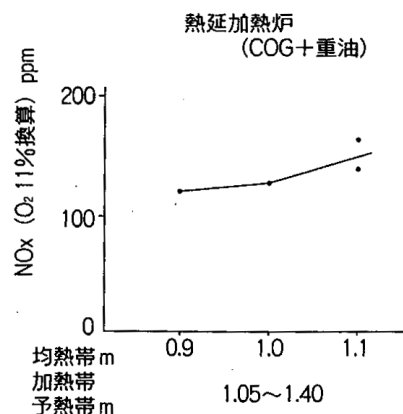



図 3.2-10 二段燃焼による NOx 低減効果（例）

（c）排ガス循環

燃焼排ガスの一部を燃焼用空気に混入し、その混合気体を燃焼用空気として使用する。排ガスで薄められた空気は通常の空気に比べて酸素濃度が低いため、燃料と酸素の反応が遅れ、火炎の最高温度が低くなるため、NOx 濃度を低下できる。図 3.2-11に排ガス循環の実施例を示した。

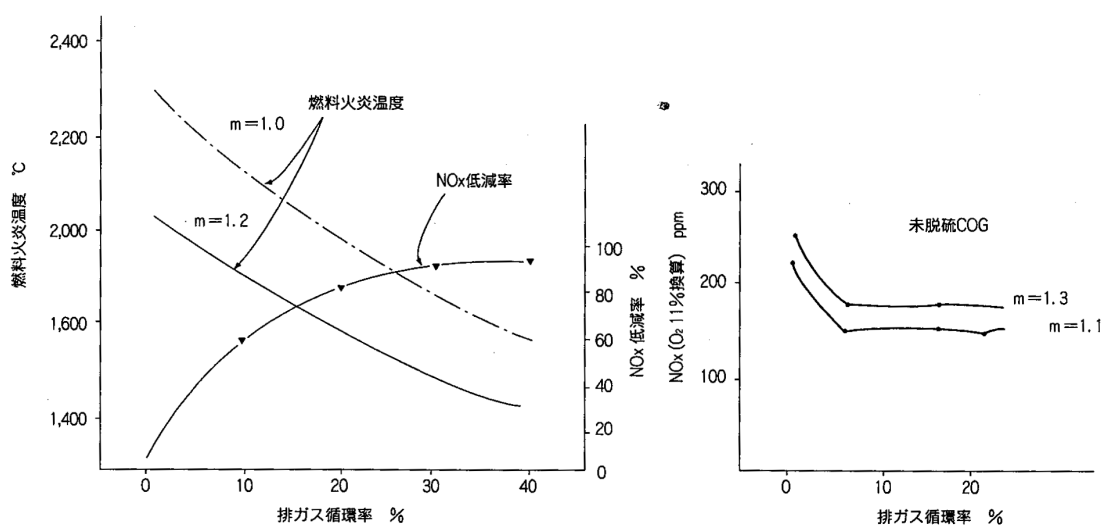



図 3.2-11 排ガス循環法による NOx 低減効果（例）

（d）水蒸気吹き込み又は水添加

燃焼火炎中に水又は水蒸気を吹き込むもので、その潜熱の利用及び熱容量の増大によって、発生熱量は同一でも火炎温度は低下し、NOx が抑制される。図 3.2-12に熱延加熱炉の例を示したが、LPG 燃焼の場合、水蒸気吹き込み量 0.3～0.4kg/104kcal で 25～30%の低減となった。

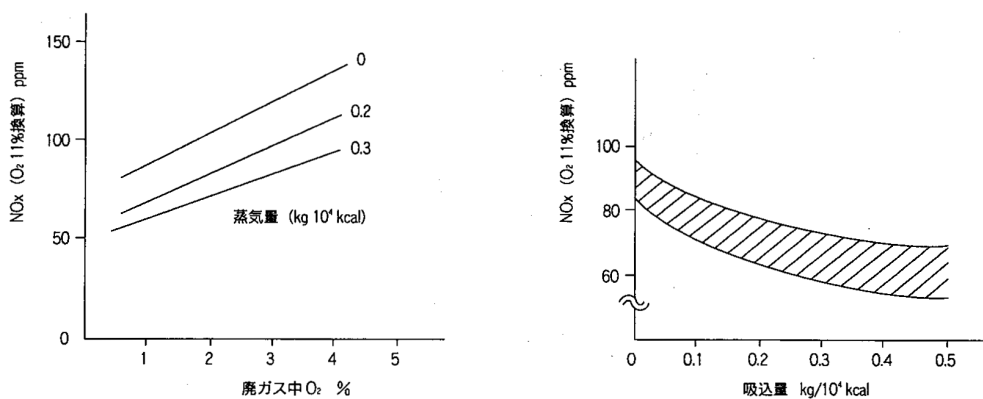



図 3.2-12 熱延加熱炉での水蒸気吹き込み効果（例）

（e）低 NOx バーナ

酸素濃度の低減、火炎温度の低下または高温域でのガス滞留時間の短縮などの低 NOx 対策の一つあるいはいくつかの組み合わせをバーナ機構に取り入れることによって NOx 低減を行うものである。

・バーナタイル広角化バーナ

バーナタイルを広角化することにより、タイル近傍の燃焼排ガスが火炎の運動エネルギーによってタイル内に巻き込まれ、それによって燃焼用空気の酸素分圧が下がるとともに火炎温度が低下し、NOx 低減が計られる。図 3.2-13にバーナタイル広角化の原理、図 3.2-14にその NOx 低減効果を示した。

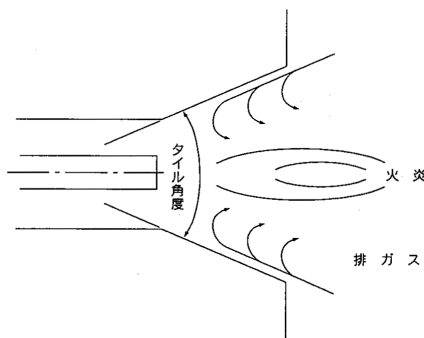



図 3.2-13 バーナタイル広角化の原理

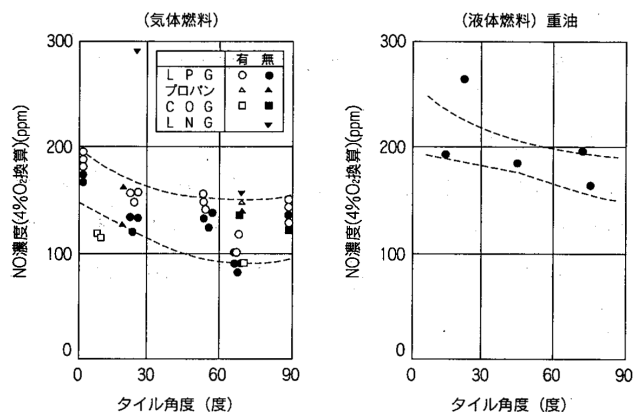



図 3.2-14 バーナタイル広角化による NOx 低減効果（例）

・二段燃焼バーナ

バーナ内で二段燃焼を実施して NOx 発生域での生成量の減少を図るとともに、ロングフレームにして最高火炎温度を低下させるものである。図 3.2-15にバーナ形状、図 3.2-16に実施例を示した。

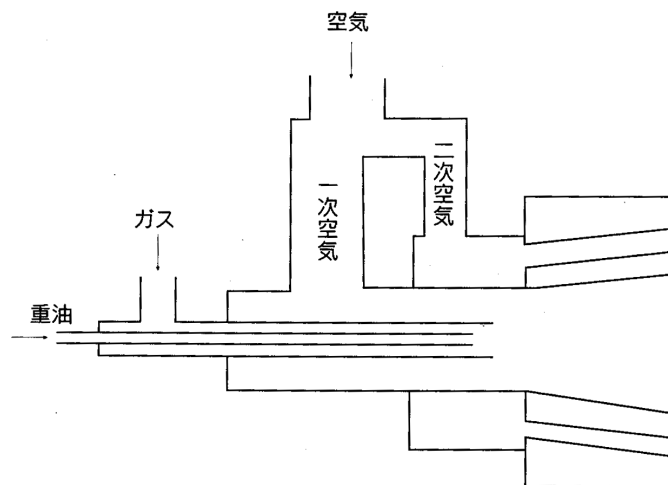



図 3.2-15 二段燃焼型バーナ

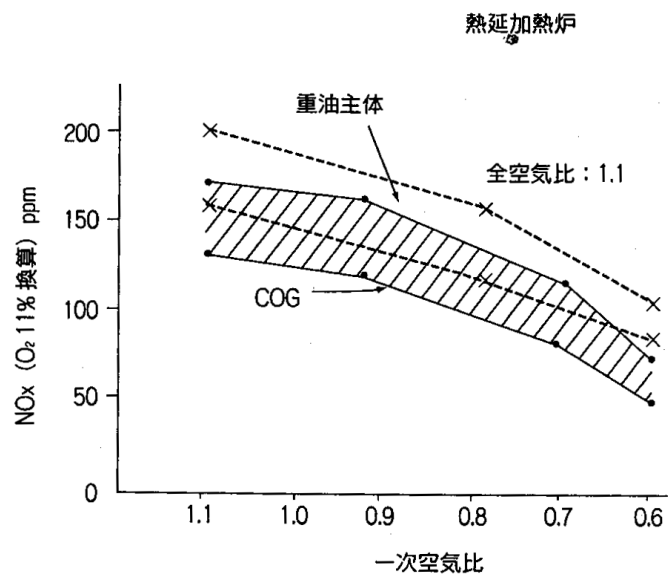



図 3.2-16 二段燃焼型バーナによる NOx 低減効果

・排ガス循環バーナ

図 3.2-17は燃焼ガス自己再循環型バーナを示したもので、燃焼用空気の運動エネルギーにより燃焼ガスを火炎中に巻き込ませ、火炎温度の低下を図るものである。図 3.2-18はその実施例である。

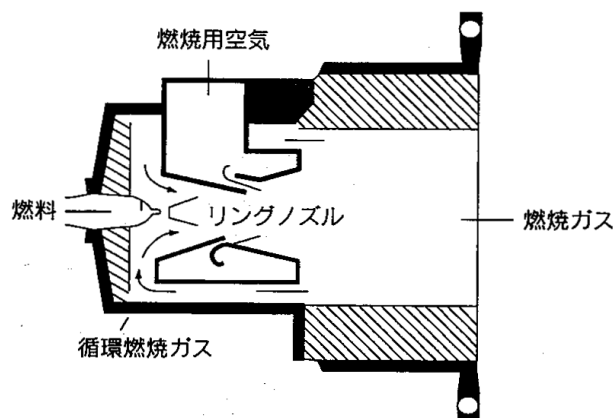



図 3.2-17 燃焼排ガス自己再循環型バーナ

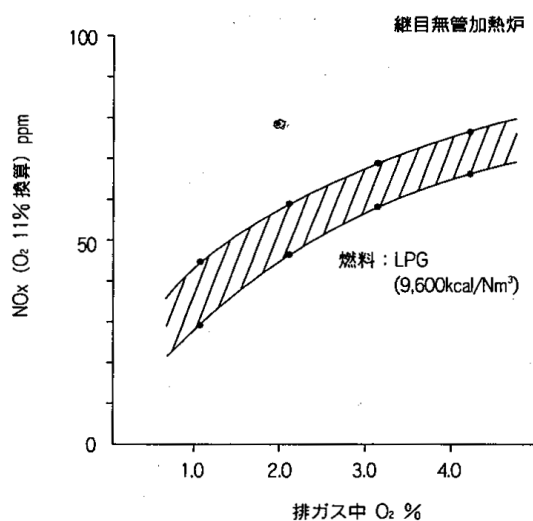



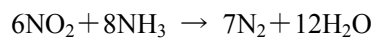
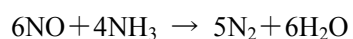
図 3.2-18 排ガス循環型バーナによる NOX 低減効果

（f）排煙脱硝

燃料の燃焼により発生する NOx の大部分は反応性の低い NOx であるため、その除去は技術的にかなり難しい。各種の方法が研究開発されているが、最も進歩していると考えられる方法は、乾式法の NH_3 による選択接触還元法である。この方法はクリーンガス（ばいじんや SOx の少ない排ガス）に対しては実用化の域に達しているが、ダーティガス特に焼結炉の排ガスについては、触媒の活性低下、触媒層の目詰まりなどまだ問題がある。

反応機構は次の通りである。

$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$

$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$

焼結排ガスに脱硝設備を設置した例として、図 3.2-19にそのフローシートを、表 3.2-4に設備仕様を示した。

排ガスは乾式電気集じん機で除じんされ、排煙脱硫装置で SOx が除去された後、さらに湿式電気集じん機を通って除じんした後、昇温して排煙脱硝設備に入り脱硝される。排ガス中には 1%程度の CO ガスを含むので、触媒を用いて CO 反応器で酸化し、酸化熱を昇温に利用している。脱硝率は 90%以上である。

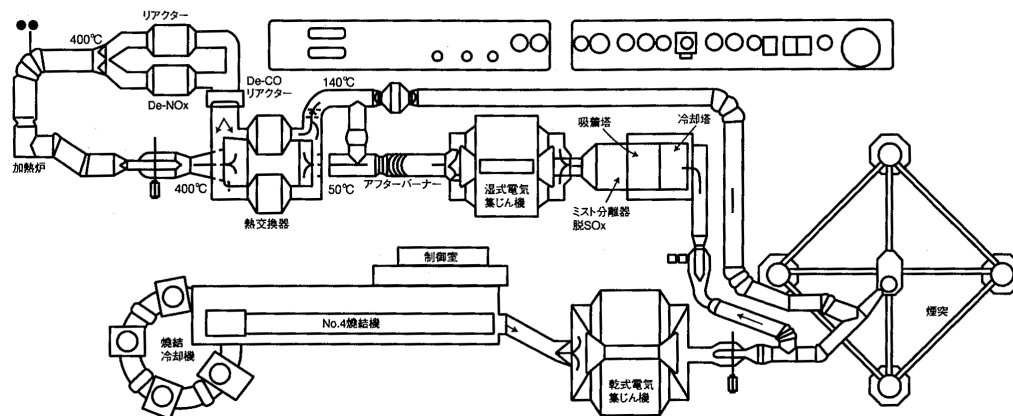



図 3.2-19 焼結工場排ガスの脱硫、脱硝設備フローシート例

表 3.2-4 焼結工場排ガスの脱硫、脱硝設備仕様例

焼　結	吸引面積	210m²
	生産量	7000 t/日
脱SOx装置	型式	湿式　石灰石膏法
	処理量	650,000 Nm³/時
	脱SOx率	90% 以上
湿式電気集じん機	処理量	750,000 Nm³/時
熱交換器	型式	回転式
	処理量	375,000 Nm³/時 × 2
リアクター	型式	乾式　選択接触還元法
	処理量	375,000 Nm³/時 × 2
	脱NOx率	90% 以上
脱SOxブロワー	型式	翼形液体混合制御システム
		410mmAq. 100℃で16,500m³/分
脱NOxブロワー	型式	Aerofoil, scherbius system 830mmAq. 319℃で 30,000m³/分
脱CO装置	型式	酸化式
	処理量	150,000 Nm³/時 × 4
	脱CO率	85% 以上

６）　窒素酸化物の生成と防止対策

空気を用いて燃料を燃焼するとき、空気中の N_2 と O_2 の反応および燃料中の窒素の分解・酸化などによって、燃焼ガス中に NO、NO_2 などを生成する。これらの窒素酸化物は、光化学スモッグの原因物質の 1 つであり、その排出を防止することが必要である。

実際の燃焼装置では、窒素酸化物のうち NO が 95%以上であり、NO_2 は 5%に満たない。化学平衡論からは、燃焼装置の火炎温度に相当する高温では、存在する窒素酸化物はほとんどすべてが NO となり、NO_2 は少ないが、温度が下がるにしたがって平衡ガスは NO_2 にかたよってくる。

NO の生成に影響を与える因子は極めて多く、燃焼温度、酸素濃度、燃焼方法の種類、燃料中の窒素分、ガスの拡散・混合状態などが複合的に作用するものと考えられるが、その主要なものは、燃焼温度と酸素濃度である。図 3.2-20に重油だきボイラの実験結果と NO の化学平衡値とを示したが、燃焼温度の高いほどまた酸素濃度の高いほど、排ガス中の NO 濃度は大きくなることがわかる。また、実験値は平衡値の 1/2 程度であった。

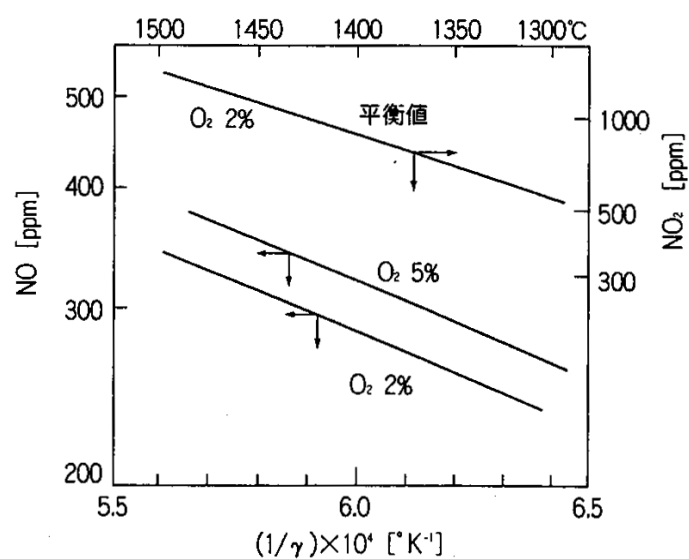



図 3.2-20 燃焼ガス中の NOx に及ぼす温度、酸素濃度の影響

実用の装置から発生する排煙中の窒素酸化物の測定例を表 3.2-5に示した。

燃料装置からの窒素酸化物の防止方法には、燃焼条件の改変による方法と排煙処理によるものとがある。

表 3.2-5 施設別 NOx 測定例

施設名称	測定濃度範囲（ppm）		測定回数
	最大～最小	平均	
ボイラ（液体燃料）	92～600	280	262
〃　（ガス燃料）	28～230	190	24
〃　（固体燃料）	270～1080	670	58
焼結炉	71～350	210	29
溶鉱炉（液体燃料）	15～157	50	26
転炉	50～80	65	2
金属加熱炉	20～427	150	83
石油加熱炉	85～350	150	67
セメント焼成炉	140～1605	380	7
ガラス融解炉	310～1400	1030	7
乾燥炉	62	62	1
電気炉	20	20	1
硝酸製造施設	170～2000	800	6

3.2.2 製鉄所の排ガス測定技術

(1) 測定、監視に関する規則

環境管理業務を適正に運営していくには、自らが排出する汚染物質を定量的に把握することが不可欠であり、そのためには正確な環境測定が行われなければならない。また、地域全体の環境改善を図る場合や設備を新設する場合には、その対策を計画するにあたって、排出源が周辺環境に与える影響を定量的に評価することは有効であり、各種のシミュレーションが実施されている。

環境測定にあたっては、測定の目的、対象を十分理解しておくことが肝要である。目的が異なれば必要とするデータは異なり、また対象施設、対象物質を理解していなければ、正しいデータが得られなかったり、得られたデータの評価を誤ったりすることになりかねない。

例えば、規制値に適合しているかどうかの判定には、その指定測定法によらなければならない。集じん装置を計画する場合であれば、ダストの濃度だけでなく粒径分布も必要になろう。電気炉のようにきわめて変動の激しい施設を測定する場合には稼働状況をよく把握しておかなければ評価を誤ることになる。また、共存物質の影響が無視できないような測定分析もあろう。

環境測定では、測定値には必ず時間的空間的な変動があり、これへの対処が必要である。発生源を測定する場合には、対象施設の稼働状況を記録しておくことが不可欠であり、環境中での測定では、周囲の建物や地形、また気象の影響にも注意しなければならない。

計測機器の日常の保守、点検、管理も重要である。計器が適正に維持管理されていなければ、正確な測定値を得ることはできない。

シミュレーションは将来の予測を行うものであり、そのためには予測のベースとして、現在の環境濃度、汚染物質排出状況、濃度形成の影響する自然条件等、各種のデータが必要である。信頼性の高いシミュレーションを行うには、これらのデータを十分収集整理しておかなければならない。

1） 測定・監視の責務

①発生源の管理

事業者は大気汚染防止法により、ばい煙発生施設から排出するばい煙の質を測定し結果を 3 年間保存することが義務づけられている。これにより各事業者は各種測定機器を整備し、また、自社の人員により、あるいは社外の測定機関に依頼して自己監視を実施し、その結果を関係自治体に報告している。

一方、法律は行政側に、事業者から測定結果の報告を求め、また立ち入り検査をすることができる権限を与えている。これにより、行政は事業者のばい煙が定められた基準を満足しているか監視し、基準に適合しない場合には改善・使用停止を命ずることができる。

②一般環境の監視

行政は大気の汚染の状況を監視し、その結果を公表することが義務づけられている。行政側はその行政区域内各所に大気汚染測定所を設け、当該地域の大気の状況を把握し、行政施策を講

ずる基礎資料とするとともに、緊急時には排出源に排出削減を求める等の措置を講ずることができるようになっている。

日本全国の大意の測定点数は、1995 年度では二酸化硫黄は 1616 局、二酸化窒素は 1442 局、浮遊粒子状物質では 1498 局である。

事業者は一般環境の汚染状態を測定する義務はないが、製鉄所においては周辺環境への影響の程度を把握し、有効な環境改善対策に資することを目的として、独自に製鉄所構外の大気の測定を行っている。

２）　測定項目及び頻度

①測定項目

測定される物質・項目は排出源と環境中では多少の違いがある。排出源では排出規制、総量規制されている物質・項目を測定する必要があり、環境中では環境基準が定められた物質・項目が主に測定される。

ｉ）大気質

排出基準、環境基準が定められている物質は次の通りである。

表 3.2-6 大気の排出基準・環境基準に係る物質

	排出基準	環境基準
物質又は項目	ばいじん 硫黄酸化物 窒素酸化物 Cd及びその化合物 塩素、塩化水素 フッ素、フッ化水素、フッ化ケイ素 鉛及びその化合物	浮遊粒子状物質（浮遊粉じん） 二酸化硫黄（硫黄酸化物） 二酸化窒素（窒素酸化物） 一酸化炭素 光化学オキシダント

注：鉄鋼業に関係するものは主としてばいじん、SOx、NOx である。

②測定頻度

測定項目と頻度に関しては、法によりばい煙発生施設の規模毎に表 3.2-7に示すとおりであるが、多くの工場は条例、協定により法に定められた頻度以上の測定を行っている。

表 3.2-7 大気汚染防止法で定める測定頻度

測定項目	煤煙発生施設の規模		測定頻度
ばいじん	排ガス量	40,000 N m³/h 以上	2月に 1回以上
	〃	〃 未満	1年に 2回以上
硫黄酸化物	硫黄酸化物量	10 N m³/h 以上 (特定工場設置)	常時
	〃	10 N m³/h 以上	2月に 1回以上
窒素酸化物	排ガス量	40,000 N m³/h 以上 (特定工場設置)	常時
	〃	40,000 N m³/h 以上	2月に 1回以上
	〃	〃 未満	1年に 2回以上
有害物質	〃	40,000 N m³/h 以上	2月に 1回以上
	〃	〃 未満	1年に 2回以上

(2) 製鐵所の自主測定、自主監視

製鐵所の環境管理部署では、大気、水質、廃棄物、騒音、緑化など全体を総括管理する専門組織を配置し、環境対策に万全を期している。

しかも、SOx、NOx などの主要汚染物質の管理は、自動計測（90%以上）と計算機処理による集中管理体制を整えるとともに、各地方自治体へもデータ送信（モニタリング）を実施している。

ただし、環境管理の基本は従業員一人一人の自覚と汚染物発生部署の自主管理にあるため、製鐵所ではこれらを基準化して管理標準として定め、各自の業務遂行に役立てている。

これらの業務を効率的に遂行するため各製鐵所では環境管理部署にそれぞれの役割を課した班またはチームを作り、その下にそれぞれの担当を置いている。その担当は内部的には日常の環境測定と管理、外部的には自治体への対応業務を受け持っている。

(3) 測定技術

1） 窒素酸化物 JIS B7982

①発生源

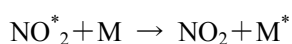
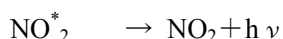
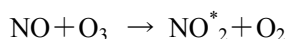
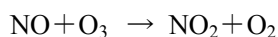
JIS では排ガス中の窒素酸化物自動計測器として、4 方式が規定されている。このうち赤外線吸収、紫外線吸収、定電位電解の 3 方式は硫黄酸化物と同原理である。

（a）化学発光法

i）測定原理

化学発光とは、化学反応仮定で励起された反応物質が、基底状態に戻る際に発光する現象で、反応する物質の濃度が希薄な場合は、発光強度は物質の濃度に比例する。

NO と O_3 との反応により NO_2 が生成する際に一部が励起され、これが基底状態に遷移する時に放射する近赤外光を測定し、NO 濃度を求める。

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO + O_3 \rightarrow NO^*_2 + O_2$$
$$NO^*_2 \rightarrow NO_2 + h\nu$$
$$NO^*_2 + M \rightarrow NO_2 + M^*$$

ii）測定器の構造

反応槽に試料ガスと O_3 を導入し、反応に伴う発光光度を検出する。試料ガス中の NO_2 は、コンバーター中で熱解離により NO に還元し、O_3 はオゾン発生器から供給する。化学発光法は広い範囲で直線性があり、干渉成分が少なく感度が高い等の特長を有し、数多く使われている。

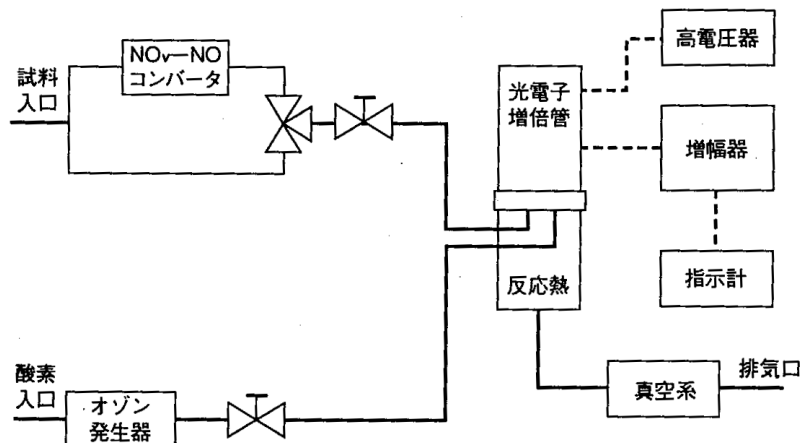



図 3.2-21　化学発光分析計の構成例

iii）測定精度

測定範囲は、化学発光法 0～25…0～1000ppm、紫外線吸収法及び赤外線吸収法 0～50…0～1000ppm、定電位電解法 0～100…0～1000ppm を備え、指示誤差は F.S.の±5%以内とされている。

（b）化学発光法

i）測定原理

①発生源（a）化学発光法と同じ

i）化学発光法と同じ

ii）測定器の構造

試料大気中の NO と O_3 の反応によって生じる化学発光強度が NO と比例関係にあることを利用した測定法である。NO_2 を測定する場合は、試料大気をコンバータに通して測定した NOx（NO ＋NO_2）濃度からコンバータを通さない場合の測定値を差し引いて求める。

化学発光法分析計は、流路切替方式、光路切替方式、二流路二光路方式の 3 方式がある。

・流路切替方式

コンバータを経由する流路及び経由しない流路を切替弁によって反応槽に接続し、各流路からの試料が交互に一つの検出器と組み合わされた反応槽に流入する方式。

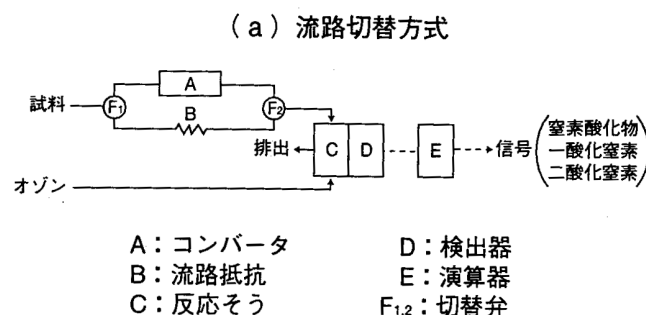



図 3.2-22 化学発光法分析計の構成（一例）／流路切替方式

・光路切替方式

コンバータを経由する流路及び経由しない流道をそれぞれ接近して配置された反応槽に接続し、それぞれの化学発光をチョッパによって交互に一つの検出器に入れる方式。

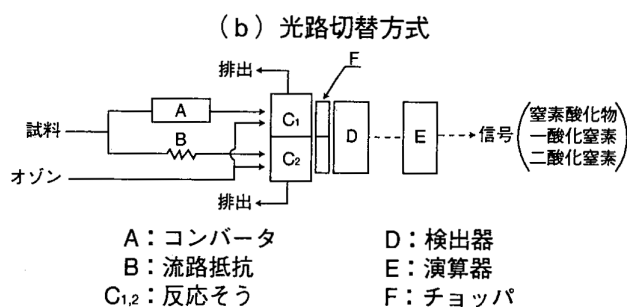



図 3.2-23 化学発光法分析計の構成（一例）／光路切替方式

・二流路二光路方式

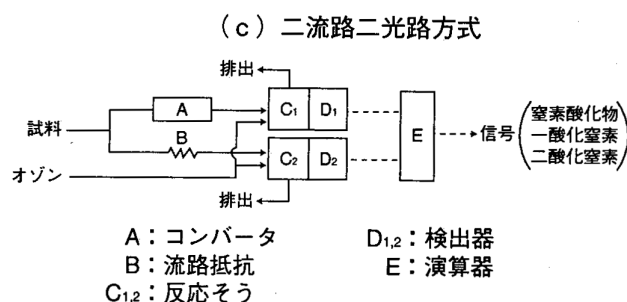
コンバータを経由する流路及び経由しない流路がそれぞれ検出器と組み合わされた反応槽に接続される方式。

（c）二流路二光路方式

図 3.2-24 化学発光法分析計の構成（一例）／二流路二光路方式

iii）測定精度

・測定範囲 0～0.1、0～0.2、0～0.5、0～1、0～2、0～5、0～10ppm の全部又は一部の測定段階を含み、切替によって多段階の測定が可能とする。

・再現性は各測定レンジ毎に F.S.の±2%以内とする。

・指示誤差は各測定レンジ毎に F.S.の±4%以内とする。

②一般環境　JIS B7952

JIS では大気中の窒素酸化物自動計測器として、吸光光度法と化学発光法が規定されているが、日本では環境基準の測定法として吸光光度法が採用されている。

（a）吸光光度法

i）測定原理

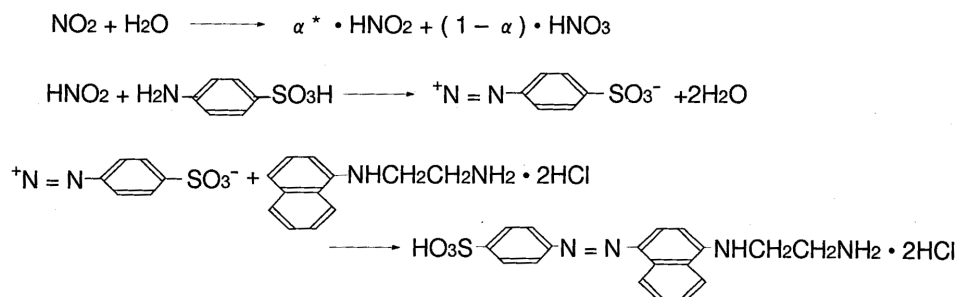
NO_2 とザルツマン試薬との反応によってアゾ染料が生成し、吸収液の吸光度が変化する。濃度と吸光度とが Lambert－Beer の法則に従うことにより、NO_2 濃度を求める。

ザルツマン試薬は、スルファニル酸、氷酢酸、N－(1－ナフチル)－エチレンジアミン二塩酸塩の混合溶液で NO_2 との反応は次のとおりである。

$$NO_2 + H_2O \longrightarrow \alpha^* \cdot HNO_2 + (1-\alpha) \cdot HNO_3$$

$$HNO_2 + H_2N-C_6H_4-SO_3H \longrightarrow {}^{+}N=N-C_6H_4-SO_3^{-} + 2H_2O$$

$${}^{+}N=N-C_6H_4-SO_3^{-} + C_{10}H_7-NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$$

$$\longrightarrow HO_3S-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$$

α は HNO_2 の生成比率でザルツマン（Saltzman）係数といい、0.72 が用いられる。

ii）測定器の構造

吸収液の一定量に、一定流量の試料大気を一定時間通して、NO_2 を吸収させ、吸収液の吸光

度を測定する。NO は硫酸酸性 $KMnO_4$ 溶液で NO_2 に酸化して測定する。

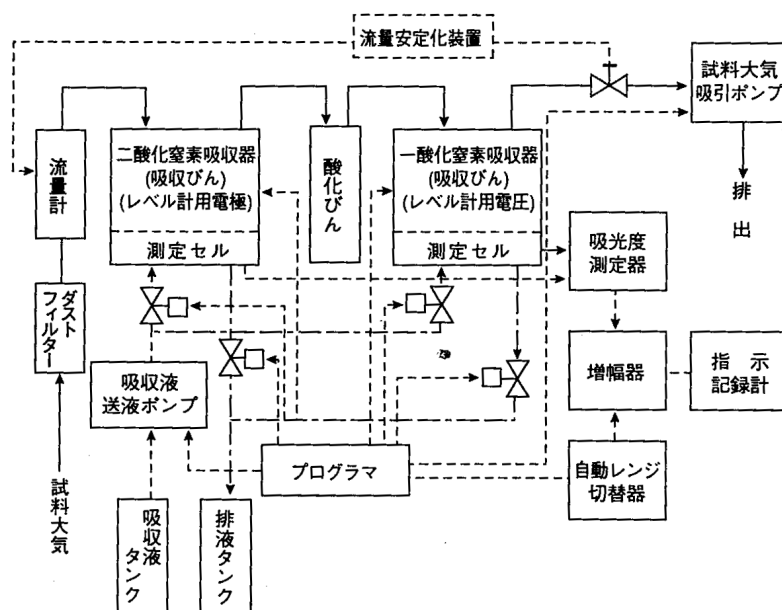



図 3.2-25 吸光光度法計測器の構成例

iii）測定精度

測定範囲は吸光光度法 0～0.1…0～1ppm、化学発光法 0～0.1…0～10ppm を備え、指示誤差は F.S.の±4%以内、連続形での±4%以内とされている。

2）　テレメータシステム

①テレメータシステムの概要

テレメータシステム製鐵所内の各ばい煙発生施設の燃料使用量、排出する SOx NOx の濃度、排ガス量、あるいは各排水口における COD 濃度、排水量等を自動計測器で測定し、通信システムを利用してセンターに集計し、各汚染物質の排出状況やそれらの総量を各時間毎に把握して管理するもので、大気、水質の総量規制地域等にあっては、都道府県や市の監視センターへ送信している。

②テレメータシステムの例

ｉ）事務所内テレメータシステム

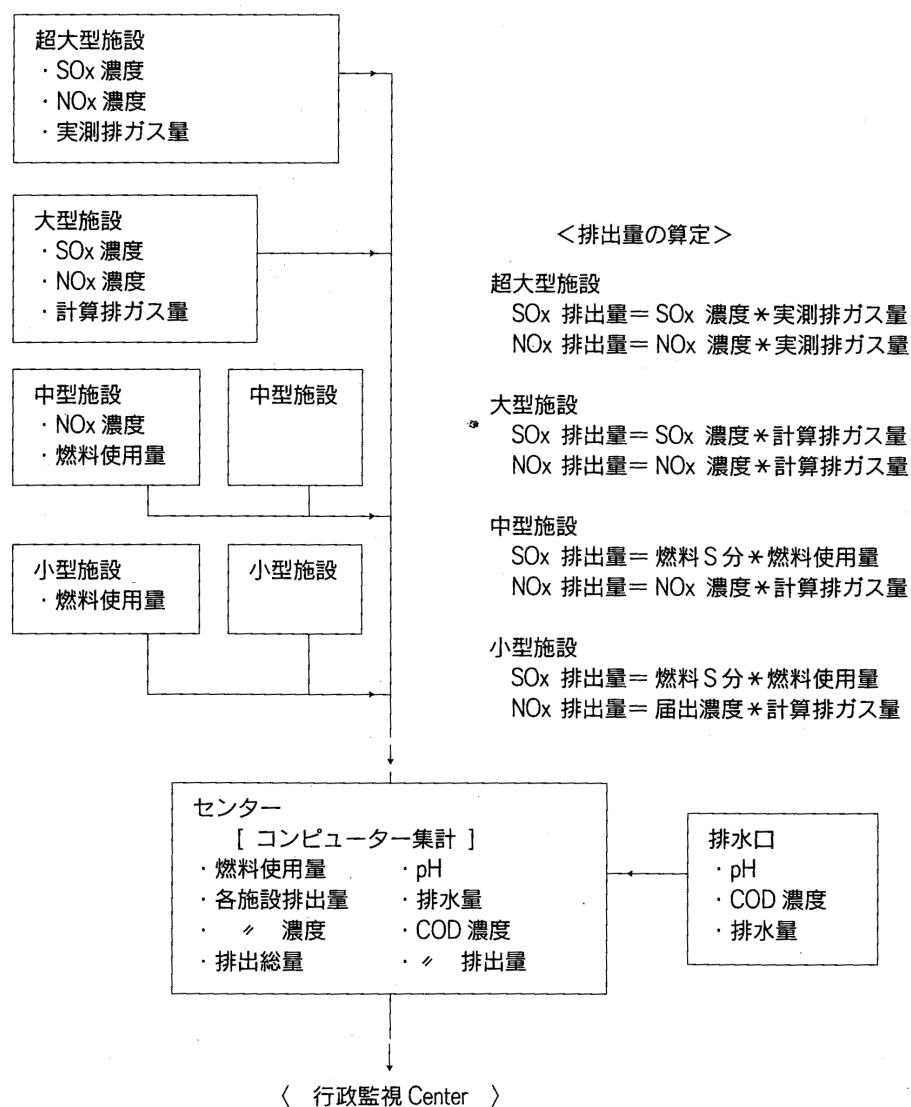



図 3.2-26 事業所内テレメータシステム例

ⅱ）自治体のテレメータ監視システム

各自治体は環境測定局より環境データを受信、集約し、発生源より汚染物質排出量の情報を受けて、環境の状況を監視するとともに、高濃度時には排出量削減等の要請措置を講じられるようテレメータシステムを設けている。

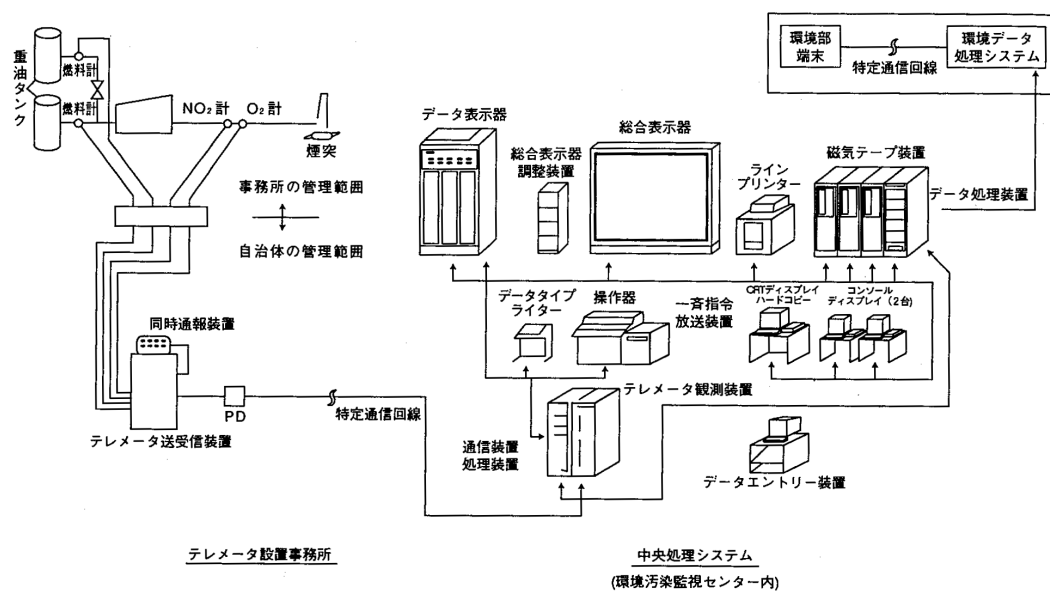
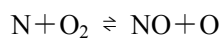
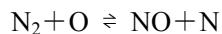
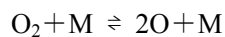



図 3.2-27 自治体のテレメータ監視システム例

3.3セメント業におけるNOx排出対策技術・運転管理技術

3.3.1 窒素酸化物防止技術

NOxには、燃焼に際して燃料中の窒素分に由来して生ずる Fuel NOx と空気中の窒素と酸素が高温反応によって生成する Thermal NOx とがある。セメント工場のような高温雰囲気下で物を製造する工場で発生する NOx は大部分が Thermal NOx と考えられる。

Thermal NOx の生成については、Zeldovich 反応機構が一般に認められている。

$O_2 + M \rightleftharpoons 2O + M$

$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$

$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$

ただし、 M；第三物質

一方、燃料に対して O_2 の割合が小さくなるときは、火炎中での OH 濃度が高くなり、次式で示される反応が重要であるとも言われている。

$N + OH \rightleftharpoons NO + H$

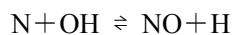
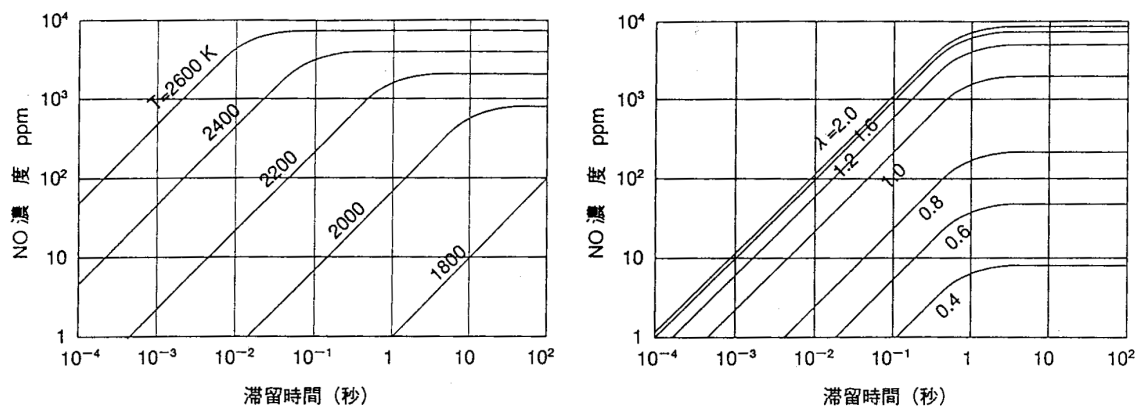



図 3.3-1～図 3.3-2 に燃焼温度、酸素濃度、高温域での滞留時間と NOx 濃度との関係を示した。

出典：公害防止機器設備機材事典・公害防止機器設備機材事典編集委員会（両図とも）

（温度の影響）空気比 1.0　　（空気比の影響）温度：2,200°K

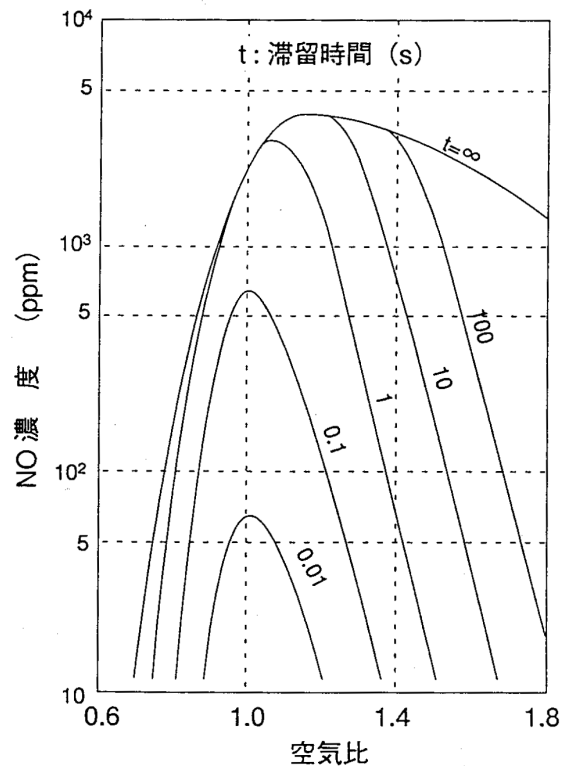
図 3.3-1 NO 生成量と滞留時間の関係　図 3.3-2 NO 生成量と滞留時間の関係

出典：公害防止機器設備機材事典・公害防止機器設備機材事典編集委員会

図 3.3-3 理論燃焼温度における滞留時間と NOx 生成量

これらの図から次の事が言える。

・燃焼温度が高い

・燃焼域での酸素濃度が高い

・高温域での燃焼ガスの滞留時間が長いほど Thermal NOx の発生量が多くなる。

以上の事から、セメント工場では NOx 抑制対策として、次の様な項目が実施されている。

・燃焼域での酸素濃度を出来るだけ低くするための低空気比運転

・燃焼室の熱負荷を下げるために NSP 方式の採用

・燃焼温度を調節するための、石炭、原料フィード量の調整

NOx 排出防止管理として、キルン運転中、紫外線吸収法によりキルン排ガス中の NOx 濃度を連続測定し、これを焼成制御室にて連続記録、監視している。更に、この実値より酸素濃度 10% 換算の NOx 濃度を求め、瞬間値、1 時間平均値及び 24 時間平均値を連続記録し、排出基準及び総量規制値を常に満足する排出量となるよう、運転管理を行っている。

・N0x 排出の低減

セメントロータリーキルンから発生する NOx の大部分は高温の条件下で発生する Therma1

NOx であるので、排出削減のためには NOx が高温下で生成するのを防止することがキイポイントとなる。設備的には NSP キルンの採用が最も効果的であるが、運転面からの要点は以下の２点である。

1）燃料の焚き過ぎにより焼成帯が必要以上に高温になるのを防止する。

2）極端なロングフレームにしない。一般的にロングフレームにすると焼成帯の長さが長くなり、それだけガスが高温の状態に保たれる時間が長くなるのでより多くの NOx が生成される。またこのような状態では一般的に焼成帯における酸素濃度が高いことが多いのでこれも NOx を生成し易い状況を作っている。

3.3.2 セメント工場の監視・測定

(1) セメント工場の監視システム

1） セメント工場の総合集中監視システムの例

各種の公害自動計測機器から得られた、各々の測定データは生産工程における種々のデータと併せて収集され、総合集中監視システムによりさらに一層の公害防止対策に有効となる。セメント工場における総合集中監視システムの例を図 3.3-4に示す。

中央操作室ではコンピューターを介在して、総合的なデータ収集、解析、評価を行い、CRT ディスプレイ装置をマンマシンインターフェースとしてオペレーターに常時、情報を提供し、公害防止管理に役立てている。併せて、モニター画面による煙突の肉眼監視も確実で重要な方法である。

また、異常データが発生した際の迅速な対応・運転操作を図るため、警報装置設定値のセットも重要である。これにより異常時には、各種、モニター値をチェックし、原因を推定・確認しつつ、荷電状況チェックや電気集じん機入りガスの調湿・原料フィード量ダウン、キルン焼成燃料の焚き量ダウン、などコントロールし、適切な処置を図る事になる。

さらに、工場が立地する地方自治体とは公害防止協定を締結していることも多く、オンラインまたは報告書の形で測定データを必要に応じて提出している。

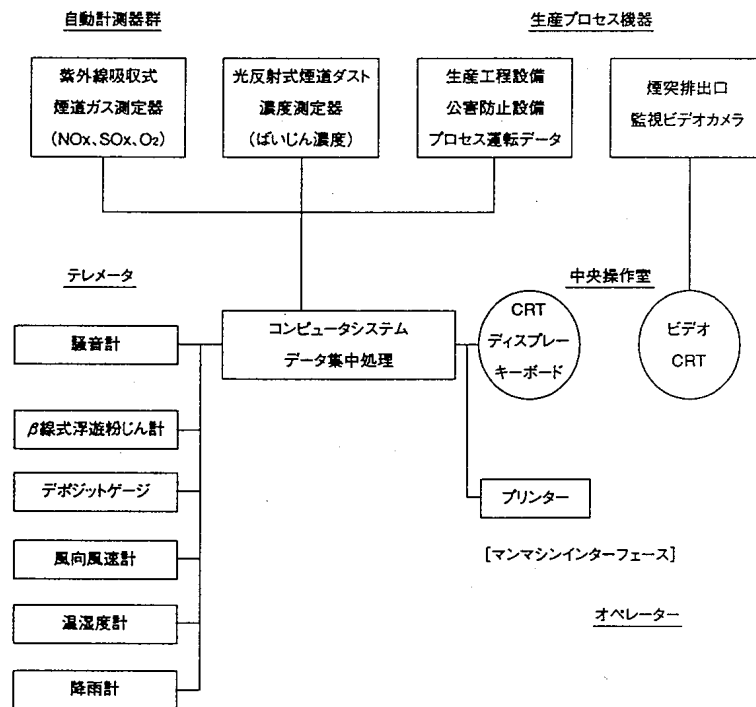



図 3.3-4 セメント工場における総合集中監視システムの例

(2) 分析技術

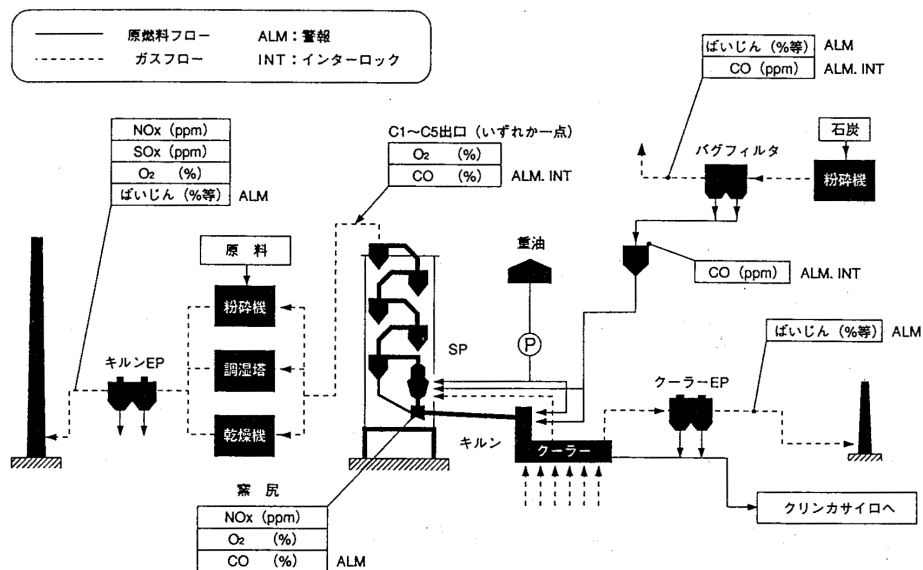
現在、日本のセメント工場では、環境・安全監視のために、製造工程におけるガス成分を連続して分析、測定している。この連続分析、測定設備の例を図 3.3-5に示す。

（出典　宇部興産株式会社資料）（温度、圧力、流量を除く）

図 3.3-5 セメント工場における環境・安全監視のための連続分析・測定設備例

また、工場に設置されている計器の役割については、表 3.3-1に示すとおりである。

表 3.3-1 ガス測定計器の役割

項目	測定箇所	目的・内容
NOx	キルンEP出口	日本の大気汚染防止法上、連続監視、記録、保管が義務づけられている。（規制値等はO_2=10%換算値で表示）
	窯尻	Fuel NOx は燃料中のN分と雰囲気による転換率で発生量が決まるが、Thermal NOxの方は1,400℃を超えた辺りから急激に上昇する。従って、キルン内の燃焼状態の監視のためのパラメーターとして活用する事も可能であり、焼点温度以上の信頼性で運転の指標にしている工場もある。
SOx	キルンEP出口	日本の大気汚染防止法上、連続監視、記録、保管が義務づけられている。（規制値等はO_2=10%換算値で表示）但し、SP、NSPキルンの場合、SP部が脱硫装置として機能するため、10ppm以下で全く問題とならない。
O_2	キルンEP出口	日本の大気汚染防止法上、NOxとSOxのO_2=10%換算値を算出するために、連続監視、記録、保管が義務づけられているが、SP以降のリーク管理にも利用する。
	SP出口	キルン+SP 全体の燃焼管理、リーク管理用として利用する。
	窯尻	キルンの燃焼管理、リーク管理用として利用する。
CO	SP出口	キルン+SP 全体の燃焼管理用で、キルンEPでの爆発を防止するため、警報（一次、二次設定値超）とインターロック機能（二次設定値超×経過時間→燃料停止 等）を持つ・
	窯尻	キルンの燃焼管理用だが、SP出口同様、警報やインターロック機能を持たせているところもある。
	石炭ミルBF出口	ミルやバックフィルタ内での微粉炭着火は、推積粉の自然着火による燻りから始まる場合が多く、温度変化に至る前の状態で検知する。
	微粉炭タンク内	微粉炭タンク内の微粉炭着火検知用。
ばいじん	キルンEP出口	EP性能の常時監視を目的とし、度や%で表示される装置の場合は、定期的な実機測定結果と照らし合わせた設定値で管理する。
	クーラーEP出口	同上
	石炭ミルBF出口	微粉炭の飛散は色的に原料、製品よりも被害が大きい事も踏え、濾布破損等のバッグフィルタ性能異常の常時監視に使用。

セメントプラントにおける各測定点は、熱、振動、ダスト等により、分析計などの精密機器にとっては極めて過酷な環境といえる。

したがって、ノーメンテナンスといった装置はありえず、サンプリング装置の定期的な点検・保守はもちろんのこと、分析装置については、これに加えて、精度の確認・校正が必要であり、専門的な保全要員の育成・確保は不可欠である。

1） 排ガス中の窒素酸化物の連続分析法（自動計測器）

排ガス中の一酸化窒素、二酸化窒素又は窒素酸化物（NO＋NO_2）濃度を連続的に測定するための自動計測器で、JIS B 7982“排ガス中の窒素酸化物自動計測器”に規定されたものである。ただし、自動車排気ガス用には適用しない。

①用語の意味

オゾン源ガス：オゾンを発生させるための酸素又は酸素を含むガス（乾燥空気、ア

ルゴン希釈した酸素など）。

他の用語は硫黄酸化物と共通である。

②計測器の種類

計測器の種類、測定範囲及び測定対象成分を表 3.3-2に示す。応答時間はすべて 4 分以内である。

表 3.3-2 測定範囲及び測定対象成分

原理別種類	測定範囲（ppm）	測定対象物質	
化学発光方式	0～20 ∫ 0～2000	NO NOx（NO_2はNOに還元）	
赤外線吸収方式	0～20 ∫ 0～2000	NO NOx（NO_2はNOに還元）	
紫外線吸収方式	0～50 ∫ 0～2000	分散形	NO NO_2 NOx（NO+NO_2）
		非分散形	NO_2 NOx（NOはNO_2に酸化）
定電位電解方式	0～100 ∫ 0～2000	NO_2 NOx（NO_2はNOに還元）	

出典：公害防止の技術と法規　大気編

③計測器の性能

a. コンバーターの効率：二酸化炭素と一酸化炭素について、その一方を他方に変換する場合の効率は 90%以上（試験方法は附属書で規定する）。

b. コンバーターのアンモニア変換率：コンバーターにアンモニアを導入したとき、指示値アンモニア濃度の 5%以内。

c. 他の項目については硫黄酸化物と共通である。

④試料採取部

窒素酸化物の場合には除湿器（C）の前部又は吸引ポンプ（P）のいずれかにコンバーターを設置する。

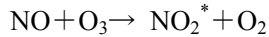
⑤窒素酸化物の分析方法

【化学発光方式】

ⅰ)概　要

一酸化窒素とオゾンとの反応による二酸化窒素の生成過程において生じる化学発光のうち 590～875nm 付近における波長領域を利用するもので、その発光強度は試料ガス中の NO 濃度に比例する。

$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$

$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$　　※分子の励起状態

上式のように NO が NO_2 になるとき、その一部（約 10%）は励起状態にあり、これが基底状態に移るとき過剰のエネルギーを光として放出する。この光を光電子増倍管で電流に変換して NO 濃度を求める方法である。

本法の特徴は、0～数%の濃度にわたって直線関係が存在しているので、低濃度から高濃度まで任意のレンジに電気的切換えが可能である。検出感度が高い、干渉成分の影響が比較的少ない、応答速度が速い、などがある。

ii ）共存ガスの影響

燃焼排ガス中に共存する成分には、オゾンと反応して化学発光を生じるものはほかにない。ただし、CO_2 は励起エネルギーを奪う性質（クエンチング現象）があるので負の誤差を与える。

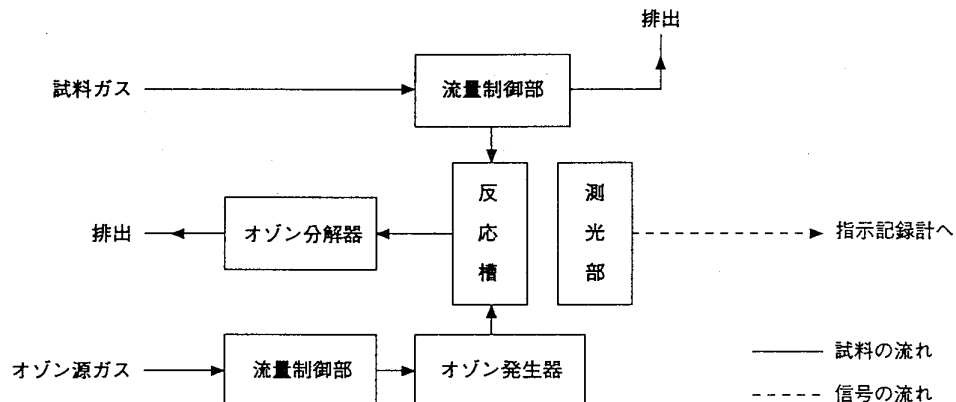
その対策には、反応槽内を減圧して NO_2 と CO_2 分子との衝突確率を少なくするか、試料ガスを希釈して CO_2 濃度を下げる方法などがとられる。

出典：公害防止の技術と法規　大気編

図 3.3-6 化学発光分析計の構成（一例）

iii）分析装置

図 3.3-6に示すように、流量制御部（抵抗管、圧力調節器、ニードル弁、フロート形面積流量計、圧力計など）、反応槽（減圧形及び常圧形がある）、検出器（光電子増倍管）、オゾン発生器（無声放電、紫外線照射などによって 0.3～3%程度のオゾンを発生させる。）などで構成する。別にオゾン分解器を付属させ、反応槽から排出される排気中のオゾンを接触熱分解などで酸素に分解する必要がある。

NOx として測定する場合は、還元形コンバーターにより NO_2 を NO にして含量を求める。

ⅳ）操作

計測器の各部を点検し、オゾン発生装置にオゾン源ガスを送入する。その後、各部の電源を入れて安定を待つ。ゼロガス及びスパンガスを 3 回程度交互に流して指示を調整する。校正が終了したら試料ガスを導入して測定を始める。

【赤外線吸収方式】

一酸化窒素の赤外領域 5.3µm 付近（5300nm）における光吸収を利用し、試料ガス中の NO 濃度を非分散形赤外線分析計を用いて測定する方法である。

NOx として測定する場合は、還元形コンバーターにより NO_2 を NO にして合量を求める。

この方式は、SO_2 と同様に排ガス中 H_2O と CO_2 の影響があるので、低濃度の測定には補償形検出器を備えた分析計の使用が望ましい。

その他の事項は SO_2 の赤外線吸収方式と同じである。

【紫外線吸収方式】

ⅰ）概要

一酸化窒素の紫外領域（195～225nm 付近）及び二酸化窒素の紫外領域（350～450nm 付近）における紫外線の吸収量の変化を光電的に測定し、試料ガス中の NO 又は NO_2 の濃度を連続的に求める。

ⅱ）共存ガスの影響

NO_2 には重なる成分はないが、NO の吸収領域は NO_2 及び SO_2 の一部と重なるので対策が必要である。SO_2 と同様に多成分演算方式によるか、NO を酸化して NO_2 として測定する方法がある。

ⅲ）分析装置

紫外線吸収分析計には、分散形（多成分演算形）と非分散形（オゾン酸化熱分解形）の 2 種類がある。光源などは SO_2 と同様である。

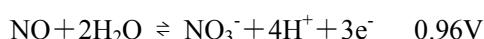
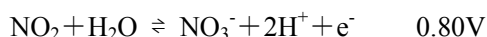
a. 分散形（多成分演算形）： NO_2 の吸収に利用する 195～230nm 付近は NO_2 と重なる。SO_2 の場合と同様にそれぞれの吸光係数を求め、演算によって NO 濃度を求める。NO_2 の 350～450nm 付近は重なるものがないので、そのまま測定できるが、燃焼排ガス中にはわずかしか存在せず、吸着損失などによって正確な定量は難しい場合が多い。

b. 非分散形（オゾン酸化熱分解形）：試料ガスに過剰のオゾンを加えて NO 及び NO_2 を酸化して五酸化二窒素（N_2O_5）とし、これを熱分解炉（300～400℃）で NO_2 に還元して測定する方式である。非分散形では光学フィルターによって NO_2 の吸収波長である 350～450nm の光を得ることになる。

その他の事項はSO_2の場合と同じである。

【定電位電解方式】

試料ガスをガス透過性隔膜を通して電解槽に導き、電解液中に拡散吸収されたNO及びNO_2を所定の酸化電位で定電位電解し、その電解電流から NO 及び NO_2 濃度を求める。NO_2 及びNO_2の酸化反応とそれぞれ固有の酸化電位を次に示す。

	酸化電位
$NO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+ + e^-$	0.80V
$NO + 2H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	0.96V

O_2は 2.07V の酸化電位を持つが、NOx より高電位で妨害しない。N_2、O_2などは電気化学的に不活性で影響はない。SO_2は 0.17V と、NOx より低いので妨害となる。したがって、アルカリ溶液あるいは過酸化水素水を吸収液としたスクラバーを設け除去する。

その際NO_2の溶解損失はまぬがれない。また、NOx 中のNO_2濃度の比率が高い場合（約 5%以上）はゼロ点への戻りが悪くなるので、コンバーターを設けNO_2を NO に還元して NOx として測定するのが望ましい。他の影響がなくなることが確認されている。

窒素酸化物分析の場合の電解液は、約 2 規定（N）の硫酸溶液を用いる。

その他の事項はSO_2の場合と同じである。

⑥付属装置

ｉ）コンバーター

NO_2を NO に還元するものと、 NO をNO_2に酸化する 2 種類のタイプがある。いずれも変換効率は 90%以上でなければならない。

ⅱ）その他

リニアライザー、自動校正器、平均値演算器はSO_2の場合と同様に必要に応じて付加する。

(3)　セメント工場における大気汚染問題解決のための方策案

1)　維持管理による解決方策

①大気汚染防止測定機器の設置と維持管理について

恒常的な環境管理の為には、設備の連続的な状態監視・把握が重要となる。セメントプラントにおける各測定点は、熱・振動・ダストなどにより、極めて過酷な環境下にあるため、メンテナンスの不要なガス分析計・ダスト濃度計はあり得ない。

すなわち、各種の測定機器には、ダスト付着による汚れやガスからの凝縮物質による吸引ポンプ・フィルターの詰まり・光学部の汚れ・配管系へのドレーンや空気の混入など正常な測定を阻害する要因があり、特にガスサンプリング系統のトラブルが多いので注意を要する。

また、計器は必ずしもプロセスの正しい値を示していない場合もあるので、異常値を示した

場合には当該計器を点検調整するとともに、複数の計器とにらみ合わせて総合的に判断を下す必要がある。

これらの意味からも専門の保全員の確保・育成により、装置の定期的な点検保守管理体制を継続していく事が必要となるのは言うまでもない。

表 3.3-3 電気係による大気汚染監視機器の定期的な点検保守パトロールの例

測定項目	測定場所	測定方式	点検保守周期
ばいじん(ダスト)濃度	EP出口(原料、クーラー)	光散乱方式	週1回点検調整
NOx, SOx	EP出口(原料)、SP出口、窯尻	紫外線吸収方式	サンプリング系統は週1回点検 全体点検調整は月一回
CO	EP出口(原料)、SP出口、窯尻	赤外線吸収方式	月1回点検調整
O_2	EP出口(原料)、SP出口、窯尻	磁気式	月1回実測比較調整

注)その他にオペレーター等による臨時の点検要請がある。

これらの計測値は図 3.3-4に示すように、コンピューターシステムにより、総合集中監視がなされ、オペレーターに常時情報が提供され、例えば EP のダスト濃度が上昇した場合の排ガスの温度変化や荷電状況の変化を瞬間値やトレンド値で読み取り、適切な対処をする事が出来る。これらと、異常値の警報設定やモニター画面による煙突監視と併せて大気汚染防止管理を確実なものにしている。

更にこれらの情報は公害防止のみならず、燃焼管理にも役立てる事が出来、温度計・圧力計・風量などの計測値とも併用して、適正で円滑な安定運転による燃料費用や電力費用といったコスト低減にも寄与することになる。

・CO や NOx 値:バーナの燃焼状態の確認・燃料使用量の加減・一次空気量調整によりバーナフレ一ムの形状を前焼きや奥焼きに調整する、

・O_2 値:適正空気量制御・エアリーク箇所の発見など、焼成状態の影響によるセメントの色や F—CaO・強度等、品質の維持・チェックにも役立てる事が出来る。

定期的な点検保守パトロールの際のチェックシートの例を表 3.3-4〜表 3.3-5に示す。

表 3.3-4 チェックシート（原料 EP：0_2、NOx 計）

課　長	課　代	係　長	班　長

原料EP：O_2, NOx計週点検表

実施日　　年　　月　　日　天候　　　　　　　　点検者

計器名	点　検　項　目		1 EP	2 EP	3 EP	4 EP	5 EP	6 EP
O_2計	O_2%チェック・ガス							
	フィルター							
	ガス流量							
	ドレンポットの水位							
NOx計	二次エアーフィルター							
	除湿器作動							
	ガス流量							
	零点	NO_2						
		SO_2						
		NO						
	スパン	NO						
		SO2						
	光電子増倍管	PM1						
		PM2						
		PM3						
	ヒーター	温度						
		石英管						
		チューブ						

備　考

（出典：三菱マテリアル株式会社）

表 3.3-5 チェックシート（焼成：O_2、NOx、CO 計）

課 長	課 代	係 長	班 長

焼成：O_2, NOx, CO計週点検表

実施日　　年　月　日　　　　　　　　　　　　点検者

計器名	点検項目		1K	2K	3K	4K	5K
O_2計	O_2%指示チェック						
	総流量フィルター						
	ガス流量						
	ドレンポットの水位						
NOx計	二次フィルター						
	除湿器作動						
	ガス流量						
	零点	NO_2					
		SO_2					
		NO					
	スパン	NO					
		SO_2					
	光電子増倍管	PM1					
		PM2					
		PM3					
	ヒーター	温度					
		石英管					
		チューブ					
CO計	零点						
	スパン						
	ガス流量						
	ペーパーフィルター						
O_2 実施比較		実測値					
		指示例					

備考

（出典：三菱マテリアル株式会社）

3.4　ガラス製造業における NOx 排出対策技術・運転管理技術

3.4.1　ガラス製造業における NOx 対策設備の設計

ガラス溶解炉では高温加熱を必要とするため、高濃度の NOx が発生する。NOx の発生を抑制する方法には、N 分の少ない原燃料への転換のほかに、燃焼方式の改善による方法が実用化されている。その原理は、①低酸素燃焼、②高温域滞留時間の減少、③火炎温度の低下などで、これらを単独または組み合わせた方法が採用されている。燃焼方式改善方法には、①二段燃焼、②排ガス循環燃焼、③濃淡燃焼、④水蒸気または水の吹き込み、⑤低 NOx バーナー、⑥エマルジョン燃料の使用などがあり、これらの発生源対策が現状では主体となっている。これらの中から、ガラス溶解炉排ガス(高濃度の NOx、SOx、ばいじんを含むダーティ排ガスである場合が多い)に適し、且つ簡便な方法を選定し、発生量上限値をクリアーさせることが望ましい。

最もよく採用されている効率的な方法は、徹底した燃焼管理で安定した低酸素燃焼による方法と、低 NOx バーナーとの組み合わせであろう。

他方、排煙脱硝による各種の方法も開発され、実用化されているが、種々の問題点が残されている。その一例として触媒を使用するアンモニア接触還元法がある。この方法は、既に湿式脱硫処理された約 80℃の排ガスを 300℃以上の反応温度まで昇温し、TiO_2-V_2O_5 系格子状触媒反応槽に送り込むことによって 90%以上の脱硝効率をあげることができ、2 年以上の連続運転も可能であるが、大幅なコスト増を免れることができない。

SOx やばいじんの多いダーティガスに対しては、脱硝率は低い(50-70%)が、設備費が安く、簡便な無触媒還元法が注目に値する。この場合の還元剤にはアンモニアまたは炭化水素(液体または気体燃料)が使用され、換熱室または蓄熱室の上段または下段に吹き込まれる。

その他、比較的小規模のガラス溶解炉には、ガラスの導電性を利用した直接通電加熱による NOx の低減や、燃焼用空気に代わる全酸素燃焼による NOx の低減などがあり、新たにガラス溶解炉を設置する場合には経済的観点からも検討する価値があろう。

3.4.2　ガラス製造業における燃焼管理

ガラス溶解炉に使用される燃料は、発生炉ガス、コークス炉ガス、天然ガス、都市ガス、重油等であるが、近年、エネルギー原価、操作の簡易性等から重油燃焼方式が普及してきている。また、NOx、SOx、CO_2 の低減のため天然ガスも見直され始めようとしている。いずれの燃料を使用するにしろ、燃焼を管理することがエネルギー消費量を低減させることに直結している。

ガラスの溶解は主として温度管理により行う。溶解炉は炉の天井、炉底、炉壁、ガラス自体の温度を測定し、それらを目標温度に、炉温を安定して保持する燃焼操作が行われる。これらの温度は、炉のタイプ、負荷(引上量、仕込量)の増減、燃焼用空気の温度と量、燃料カロリーと量、フレームの状態等により影響を受けるが、安定した燃焼状態で各温度を調整する必要がある。安定した燃焼状態を保つために、負荷の変動を最小にし、外乱をなくし、最適の空気比 m_0(実際空

気量/理論空気量)を決め安定させる(図 3.4-1参照)。m_0 値は燃料、溶解炉、バーナーのタイプにより微妙に異なる上、燃焼の投入状態(量と霧化の変化)によっても影響されるため、O_2 の連続測定による燃焼管理は欠かせない。

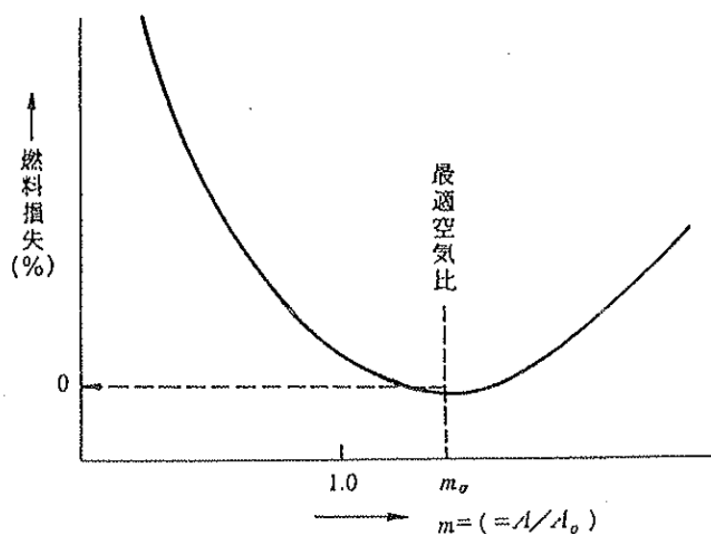
排ガス中の O_2 測定による燃焼管理をする場合、最適空気比で燃焼をするのか、NOx を低減させるために還元寄りの燃焼をするのかを区別して、燃焼管理をすることが大切である。近年、計測技術、制御技術が発展し、さらにコンピュータ制御が普及しはじめ、燃焼管理が容易になってきた。しかし、忘れてはならないのは計測機器のメンテナンスである。真の値を示さない計測は制御を狂わせてしまう。

出典：(社)日本ガラス製品工業会(1993b)

図 3.4-1　燃料ロスと空気比の関係

3.4.3 ガラス製造業における NOx の低減法

ガラス溶解炉からの NOx の発生は、燃料の燃焼によるものと、原料中に酸化清澄剤として少量使用される硝酸塩の分解によるものである。(後者については使用されない溶解炉も多くある)。

燃料が燃焼するときに発生する NOx は、使用する燃料中の N_2 の酸化によって生じるフューエル NOx と燃焼空気中の N_2 と O_2 が高温で激しく反応して生じるサーマル NOx とに分けられる。ガラス溶解炉では、高温で操業が行われているためサーマル NOx が大部分を占める。

サーマル NOx の発生濃度に関する因子としては、

① 炉温度

② 2 次空気量と温度

③ 重油噴霧用気体の種類と量

④ バーナーの NOx 発生特性

⑤ 溶解雰囲気の酸化、還元の度合い

⑥ 炉内への吸引空気(3 次空気)の量と位置

などが考えられる。NOx 低減法を実施するにあたって、ガラス溶解炉の場合、次のような問題がある。

① 通常原料の表面から加熱する方式であり、溶解ガラスの種類や要求される品質に対応するためには、炉内温度は 400-1600℃の高温に保つことが必要である。また熱効率の点からも燃焼フレームには高い輝度が求められる。

② 溶解ガラスの着色や清澄などの理由で、炉内の酸化還元の度合いは制限を受ける。通常は炉内雰囲気は酸化側で操炉する必要がある場合が多い。

③ 液体、気体燃料を問わず、2 次空気との混合体は一般に不均一であるため、フレームは温度分布が一様でなく、フレーム各点の温度、酸素分圧、残留炭素、流速などの情報をリアルタイムに把握することが困難である。

以上のようなことが燃焼時に NOx の発生を抑止することを困難にしている。

したがって、NOx を低減するに当たっての操炉の要点は、個々の炉に適した局部的な最適条件を見出すことと、それを維持することに尽きるといっても過言ではない。

(1)硝酸塩の削減

原料からの NOx(Material NOx または Batch NOx と言う)の発生を低減する方法として、硝酸塩の使用削減が考えられる、硝酸塩の使用を中止または削減すれば、明らかに NOx は低減するが、ガラス品質維持のために硝酸塩の使用が不可欠の場合もある。

ある鉛ガラスの溶解炉で硝酸ソーダ($NaNO_3$)を減少させたところ、ガラスの品質が維持できなくなったため、フレームをより酸化性にせざるを得ず、その結果 NOx を理論どおり減少させることができなかった例もある。硝酸塩の使用に関しては、ガラスの種類とフレームコンディションをよく勘案し、ガラス品質の変化を確かめながら削減の努力を続けることが必要である。

硝酸塩を削減した場合の効果の一例として、硝酸ソーダ($NaNO_3$)を酸化剤として使用している

ガラスの引出し量(Pull)100t/日のエンドポートの炉で $NaNO_3$ 使用量を変更した場合の効果の試算と実測値を下記に比較してみた。

〔操炉条件〕　引出し量(Pull)　100t/日
　　　　　　排ガス量　17,000Nm^3/h　(O_2 濃度=15%)

〔試算〕　①$NaNO_3$ 使用量 0.5/砂 100 の時　10.94kg/h
　　　　$NaNO_3$ から発生する NOx 量は　2.88Nm^3/h
　　　　排ガス中の NOx 濃度に換算すると　169ppm

　　　　②$NaNO_3$ 使用量 0.3/砂 100 に減少させた時　6.56kg/h
　　　　$NaNO_3$ から発生する NOx 量は　1.73Nm^3/h
　　　　排ガス中の NOx 濃度に換算すると　102ppm

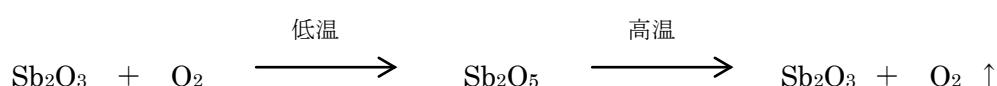
したがって、$NaNO_3$ 使用量を調合比 0.5/砂 100 から 0.3/砂 100 に減少させると理論計算では NOx 濃度は 169-102=67ppm 減少することとなる。

〔実測値〕

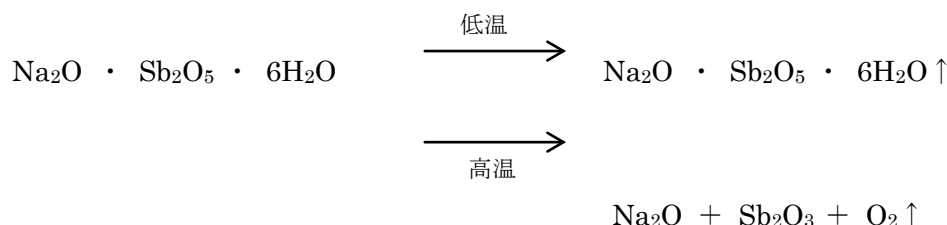
NOx の連続測定結果では、上記 $NaNO_3$ を 0.2/砂 100 減の操作を行った前後の NOx 濃度はそれぞれ 400ppm、350ppm で、削減後は 50ppm 減少した。従って $NaNO_3$ から発生する実際の NOx は、ほぼ理論どおり低減している。

最近は清澄剤を変更することにより硝酸塩を使用中止するケースもある。従来硝酸ソーダは酸化清澄の目的で、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)と組み合わせで用いられてきた。これは以下のように $NaNO_3$ が比較的低温で分解放出する酸素を Sb_2O_3 が、一旦取り込み自らは高級酸化物となる。この反応過程で多量の NOx を発生する。

$$Sb_2O_3 + O_2 \xrightarrow{\text{低温}} Sb_2O_5 \xrightarrow{\text{高温}} Sb_2O_3 + O_2 \uparrow$$

ガラス化　高温

ところが最近利用され始めているアンチモン酸ソーダ(Na_2O・Sb_2O_3・$6H_2O$)は、アンチモンが原子価 5 の状態で存在するため、$NaNO_3$ の役割が不要となる。

$$Na_2O \cdot Sb_2O_5 \cdot 6H_2O \xrightarrow{\text{低温}} Na_2O \cdot Sb_2O_5 \cdot 6H_2O \uparrow$$

$$\xrightarrow[\text{高温}]{} Na_2O + Sb_2O_3 + O_2 \uparrow$$

アンチモン酸ソーダは、低温で結晶水を放出するが、ガラスの清澄作用が求められる高温まで比較的安定した状態を保つため、清澄剤として効果がある。

照明用ガラスの溶解炉で、清澄剤をアンチモン酸ソーダに変更することで硝酸ソーダの使用を中止し、NOx 発生量をかなり減少させた例がある。

(2)燃料面での NOx の低減

燃料から発生するフューエルNOxは燃料中に含まれるN_2の量の増加によって多くなる。通常、燃料中の N_2 は気体燃料、軽質油、重質油の順に多くなる(表 3.4-1)。

燃料を重油から軽質油または気体燃料に転換して NOx を減少させる効果は、ボイラーや加熱炉では、既に実証されている。しかし、ガラス溶解炉では、炉内温度 1500 - 1600℃という高温で操業する必要があるため、発生する NOx のうちサーマル NOx の比率は燃料中の N_2 分に起因するフューエル NOx に比較すると圧倒的に多い。

表 3.4-1　燃料中の窒素の含有量

種類	窒素(wt%)
石炭	0.7 - 2.2
C 重油	0.2 - 0.4
A 重油	0.005 - 0.08
軽油	0.004 - 0.006
灯油	0.0005 - 0.01
液化天然ガス(LNG)	tr.
液化石油ガス(LPG)	tr.

出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)に基づき作成

さらに軽質油や気体燃料は重油に比べて発熱量が低く、しかも輝炎が得られ難い(通常フレーム輝度は残留炭素が多いほど高い)ので、伝熱機構がほとんど熱放射に依存しているガラス炉の場合に、重油から軽質油や気体燃料に変更すると確実に燃料消費量が増加する。重油から天然ガスに転換したら、フレーム輝度が下がり溶解ガラスの温度が低下したため、炉内温度をより上昇させる必要が生じ、結果として NOx 濃度が増加したという事例がある。燃料消費量の増加は NOx の総排出量を増加させる要因となるため効果的な対策とは言い難い。ガラス溶解炉において確実で効果のある対策は、電気エネルギーへの転換である。大型タンク炉での全電気溶解の技術はまだ確立されたとは言えないが、既に電気 Boosting は広く採用されている。電気溶解は主として内部加熱(溶解ガラスに直接通電する抵抗加熱)であり、熱効率は高い。

電気 Boosting を採用すると炉内温度をかなり低下させることが可能となり、NOx 低減にはかなりの効果がある。しかし、ガラス溶解素地の対流パターンの変化、局部加熱、炉材損傷などの問題があり、適正な炉をつくるには炉の形、寸法、電極の形状、配置およびガラスの種類、生産の規模に応じてそれぞれを適切に設計する必要がある。

(3)操炉法による低減

1)ガラス溶解温度の低下

ガラス溶解温度の低下は、NOx の生成を極力低減させるための根本的な対策であるが、ガラスの諸特性を上げることと矛盾する問題である。したがって、これを克服するためには、まず原料バッチの面から、①実用性を失わない範囲内での低溶解ガラスの化学組成の採用、②カレットをできるだけ多量に使用する方法の開発を考える必要がある。一般にカレット(ガラス屑)の多いバッチは低い温度で溶解するが、ガラス中に気泡が残りやすいなどの欠点が生じる場合がある。

2)燃料噴霧用気体

液体燃料を噴霧するためには通常高圧空気が使用される(1 次空気)。1 次空気の量が過剰になると、局部的に空気過剰の部分がフレーム間近にできやすく、またバーナー孔から吸引される空気(3 次空気)も多くなるため、NOx の発生量が増加する。したがってこれに対しては 1 次空気圧力を極力下げる方法により対処することになる。

この場合、①バーナーチップが詰まりやすくなる、②フレームが伸びるといった問題があるが、NOx の発生を抑止する面からは 1 次空気圧は許容される限り下げることが望ましい。条件によって多少異なるが、1 次空気圧を 4 kg/cm^2 から 3 kg/cm^2 に下げたことにより NOx の発生が 24%低減した例もある。重油噴霧用気体は通常空気であるが、NOx を削減する目的で水蒸気を使用することもある。この場合、噴霧する水蒸気の圧にもよるが約 19%NOx の発生が低減した事例がある。しかし、①バーナーチップが詰まりやすいなど保守面での問題や、②長期で見ると燃料使用量が増加するなどの問題があり、緊急に NOx 発生量を抑えなければならない場合などにしか用いられない。一方、噴霧気体として燃料ガスを使用するガス混焼は、保守面での問題もなく NOx 削減に効果があることが報告されている。

3)2 次空気圧、温度

理論空気量(空気比 1)で良好なフレームと高い燃焼効率が得られれば、サーマル NOx は大幅に減少するが、現実の炉においては、このような理論空気燃焼は不可能である。空気比を高い方から徐々に 1 に近づけてくると燃焼の不安定、炉温の低下、フレームの伸びすぎによる還元性雰囲気による蓄熱室炉材への悪影響、ガラスの色の変化といった問題が生じてくるためである。しかし図 3.4-2に示されるように空気比を 1.2 から 1.1 に下げた場合、NOx が 25%減少する例もあるので、操炉状況が許される限り下限に近い空気比で燃焼することが望ましい。このような操炉を行うためには、

① 正確な O_2 の計測と適切な排ガス組成のコントロール
② ポート内で 2 次空気の整流(偏流の防止)とこれによる局部的過剰空気の防止
③ ポートを複数個もつ炉では各ポートの空気比の均一化

などを行いつつ空気比を下げることとなるが、最近精密な燃焼管理用に O_2 センサーが有力な武器となったため、この活用も考えると良い。また、必ず定期的にポート毎の排ガス分析(オルザット式で可)を実施し、O_2 過剰にならないように、きめ細やかな調整が必要である。

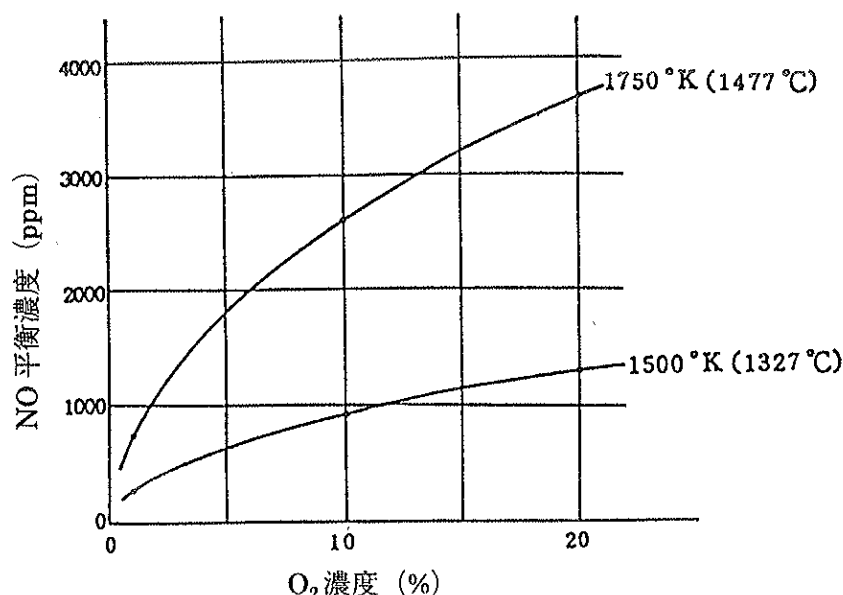
2 次空気温度はガラス溶解炉では熱回収による予熱が図られていて、蓄熱方式では通常 1000－1200℃、換熱方式では通常 800－900℃になっている。この予熱温度を下げることにより、NOx 濃度は低下する。しかしながら、この方法は省エネルギーに反するもので好ましいものではない。あくまでも空気比をできるだけ下げていくことを主体に考えるべきである。

出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-2　NO 平衡濃度と O_2 濃度

4)炉内温度(最高温度)の低下

NOx の生成に対して高温作業が不利であることは明らかであるが、ガラスの種類によって溶解温度の許容変動範囲が極めて小さいものもあり、現実的には、炉内温度を平均的に下降させることは難しい。しかし、炉内に局所的な高温箇所を作らないよう操作条件を変更するとか、フレームが局所的に高温になることを避け、フレームの最高温度を下げるなどを工夫する必要がある。例えばサイドポートタンク炉の場合、最高温度領域を炉内の一個所に集中させず、最高温度のレベルをやや低い温度に下げ、かつできるだけ炉全体の平均温度を保つようポートの燃料分布を配分することも NOx 低減に有効な操炉法である。また、直接通電による効率の良い加熱法の併用(電気 Boosting)は、炉の最高温度を下げるのに非常に効果的である。

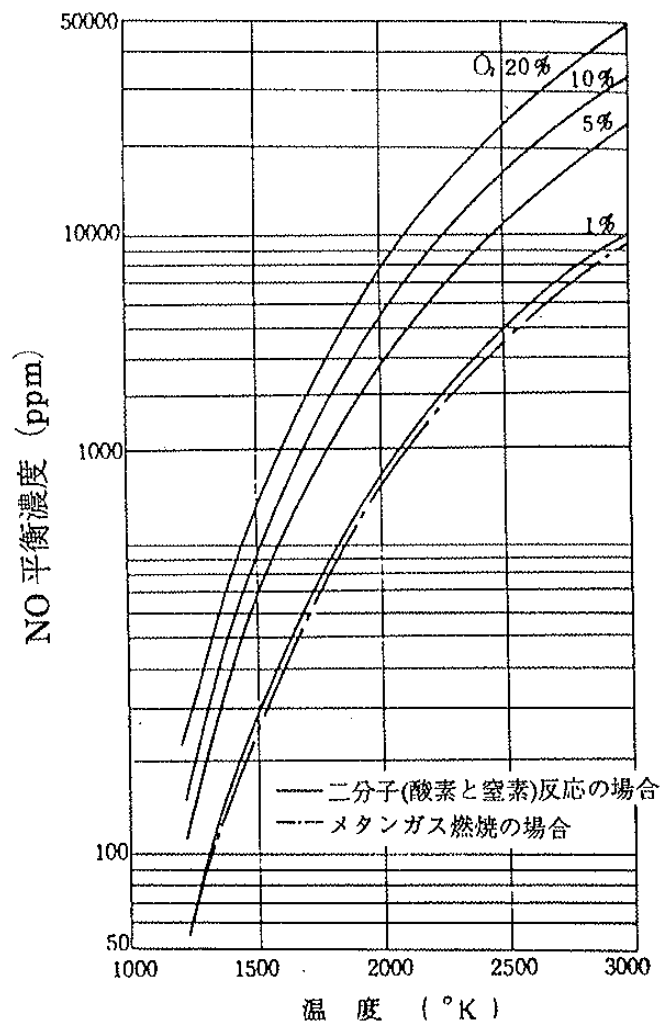
最高温度を下げれば、それだけ NOx が低減することは図 3.4-3より理解される。

出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-3　NO 平衡濃度

5)燃焼管理作業標準

操炉による NOx の低減は空気比と温度を下げることが主体となるが、ガラス溶解には一般的に高温と酸化フレームが好ましいことから、低 NOx 操炉法と矛盾するケースが多い。したがって NOx の低減を実効あるものにするためには、ガラスの溶解、品質維持の面から許容される限度ぎりぎりの操炉を行うことが大切である。そのため特に管理のポイントとして次のようなことに気を配らなければならない。

① 操炉管理用の測定場所、測定方法、測定精度は適切か(チェックポイント、炉温測定値がフレームや炉圧の変動を受けていないか)

② 炉内温度を過剰に上げていないか

③ バーナーチップの詰まりは大丈夫か
④ 1 次空気圧力、2 次空気流量などは適当か、コントロールに異常はないか
⑤ 1 次空気内に多量のドレーンが含まれていないか
⑥ フレームの長さは適当か
⑦ バーナーブロックの廻りの煉瓦は崩落していないか(バーナーブロックの孔が大きくなると、3 次空気量が増加し NOx が増加する)
⑧ ポート内にキャリーオーバーの堆積や上部煉瓦の落下堆積があり、2 次空気の流れを乱していないか
⑨ 炉内の圧力は適当か
⑩ 炉のシールや保温が劣化し、炉内から熱の放出が増加していないか（シールが劣化すると場所によっては多量の 3 次空気が流入し、温度低下の要因となる）

などの操炉の基本をしっかりと守った地道な努力が必要である。

(4)低 NOx バーナー

1)低 NOx バーナーの定義および特徴

ガラスには多くの種類があり、それぞれに応じた炉が設計されている。燃焼設備の設計はその中でも最も基本的なもののひとつであり、使用するバーナーのタイプは炉の設計の際同時に決められるべきものである。燃焼設備の仕様決定の際考慮されるべき項目として、

① ポートの形状、寸法、数
② 使用する油の性状 (発熱量、粘度、残留炭素など)と使用量
③ 燃焼室(炉)及び蓄熱室の形状、寸法
④ 最高温度及び酸化還元状態

等があげられる。これらの条件に適したバーナータイプを選択することが必要である。燃料を燃焼させるために必要な最低限の空気量は理論空気量と呼ばれているが、理論空気量だけで燃焼させると、スス及び未燃物の生成によって炉内温度の保持が困難となるばかりでなく、ガラスの着色などの品質上の欠点を生じる場合もある。通常は 10‐30%の過剰空気(空気比 1.1‐1.3)により燃焼させている。低空気比燃焼を行うと、燃焼設備の如何に関わらず NOx は低減する。

しかし、上記のような欠点が現れてくるので、長時間に亘ってこのような操炉を続けることは困難である。したがって、低 NOx バーナーの具備すべき条件は「燃焼効率を下げないで低空気比燃焼ができる」ことにある。同一量の燃料を使用して炉内で高い燃焼効率を保つためには、炉内の被加熱物(バッチ)を、できるだけ広い範囲で均一に覆う高温のフレームをつくることが望ましい。燃焼方法の改善による低 NOx 化は対象となる炉の条件に応じてそれぞれに適した方法があり、必ずしも画一的な低 NOx バーナーがあるわけではない。例えばポート形状、バーナー本体、及び取付方法などが不適合であるため、燃焼用空気と噴霧された燃料との混合が不十分となり、フレームが伸びやすくフレーム長さが炉内に収まり難いような炉においては、燃焼用空気を増し、高空気燃焼を行わざるを得ない。これが NOx の濃度を高めることになる。一般に

1 次空気量の増加はバーナー孔からの 3 次空気の吸引を増大させる。これらの 1 次及び 3 次空気はフレームの根元で噴霧された燃料と混合拡散して、やがてフレーム軸方向の下流に局所的な高温域を形成することになる。したがってこのような炉では 1 次空気を下げても、なおかつフレームが短くなるような燃焼設備、例えば超音波バーナーやレイドロー・ドリュー・バーナーなどの採用が有効である。これらのバーナーの特徴は噴霧燃料をより微粒化することにより、着火を早め燃焼を早く完結させることにある。これにより従来の高空気比、特に 1 次空気の多い燃焼の必要性が薄れてくるため、低空気比燃焼による NOx 低減、及び省エネルギーが同時に達成されると考えられる。

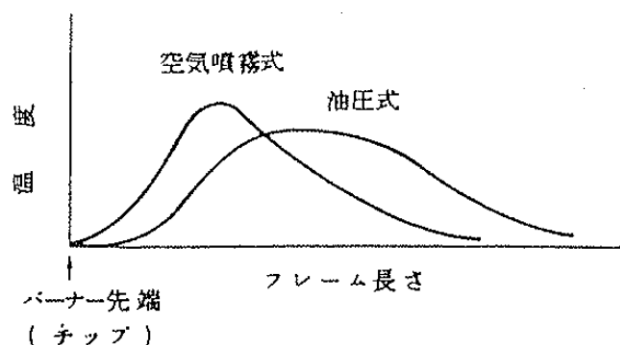
またフレーム中に局所的な高温部を作らないことが低 NOx 燃焼法の要件といえるが、これを実現するためには原理的に 1 次空気を使用しないことが有効である。したがって油圧式バーナーや 1 次空気の代わりにガスを使用する燃焼方法がこの目的にかなっている。油圧式バーナーの特徴は空気噴霧型に比べて、噴霧気体の持つ運動量が小さいので、噴霧滴の粒径が相対的に大きくなる。また、フレーム根元において気流の乱れが少ないので、完全拡散型のフレームとなるため、フレームの着火が遅く、燃焼速度も低下する。したがって、この型のフレームの特徴は図 3.4-4に示されるように、最高温度部が低く抑えられる一方、フレームの長さは長くなる傾向があり、燃焼室(炉)の巾の広い炉において有効である。

出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-4 噴霧形式とフレームの長さ、温度分布の関係(模式図)

2)油圧バーナー

このバーナーは省エネルギー、NOx 低減を目的として、当初板ガラス溶解炉用に開発されたものであるが、現在は多くの種類の溶解炉に使用されている。燃料重油の霧化に噴霧空気を使わずに、重油の圧力をあげスプレー先端から噴射させることにより重油を微粒化させる方式であり、省エネと NOx 低減が同時に図られる。スプレーの形状はだ円形に開口しており、フレームは水平方向に扇形に広がり、フレームから原料バッチへの熱放射が増加する。ある板ガラス炉で、炉内温度および空気比一定の条件下で、この扇形平面油圧バーナーの重油使用量及び排

ガス中の NOx 濃度を測定した結果は次のとおりで、従来の空気噴霧型バーナーに比べて NOx の総排出量は 45%減少を示した。

バーナーの種類	重油使用比率	NOx 濃度比率
空気噴霧バーナー	1.00	1.00
扇形平面油圧バーナー	0.88	0.62

油圧バーナーの長所は噴霧空気を使わないため省エネルギー型の低 NOx バーナーであることと、保守も比較的容易で手がかからないことであるが、油滴粒径が大きくフレームが長くなり、かつ調整が容易にできないので、操作範囲が狭いという欠点がある。したがって負荷変動の大きい炉や小型炉には不向きである。また、バーナーへの重油の配管は 30‐40kg/cm^2 の圧力配管となるので、設備費が相対的に高価になる。

油圧バーナーにおいてはフレームが偏平で扇状に伸びるので、燃焼用 2 次空気の流れもそれに適合させることが特に重要になってくる。適切な 2 次空気流を得るためのポートの設計(開口部の大きさ、形状など)が考慮されなければならない。

油圧バーナーの位置は、図 3.4-5のように水冷管でカバーして直接ポート内に設置するスルーポートタイプが多い。このタイプは、①バーナーブロックから入り込む 3 次空気の流入を抑えられる、②噴霧油滴と 2 次空気の混合との改善による空気比低減ができるという利点がある。

3)超音波バーナー

このバーナーの特徴は超音波を利用して燃料油を微粒化させるものである。超音波バーナーの特徴としては、①低酸素燃焼が容易にできる(空気比 1.1‐1.2)、②NOx の抑制に有効である、③省エネルギーバーナーである、などがあげられる。噴霧気体(空気、蒸気)の量は従来のバーナーの約 1/2 といわれている。あるびんガラス溶解炉で、噴霧空気量 170m^3/h を消費していた内部混気式バーナーから、噴霧空気 120 m^3/h 使用の超音波バーナーに変更したところ、NOx の発生が 25‐30%低減した実績がある。

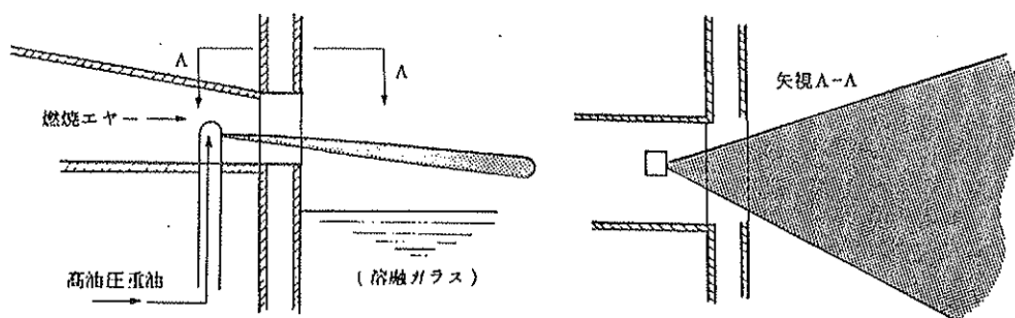
このバーナーは燃料内筒を通した高圧ガス外筒の端部に、1 次噴射用のチャンバーを設けて、このチャンバーに燃料ノズルおよびこれを中心とする複数のガスノズルを開口し、各ノズルに対しその前方に取り付けられた共鳴体の共鳴孔をそれぞれ対応させるとともに、チャンバー前側の仕切部材にエマルジョンノズルを備えて、チャンバー内に発生させる超音波、音波エネルギーとガス、燃料の 1 次噴射圧によりエマルジョンを生成し、このエマルジョンの 2 次噴射を行うようにしたことが特徴である。

出典：(社)日本硝子製品工業会(1993b)

図 3.4-5　スルーポート油圧バーナー

4)レイドロー・ドリュー・バーナー

英国のドリュー社で開発したバーナーであり、省エネルギー型バーナーとしてびんガラスの溶解炉にかなりの数採用された。このバーナーを使用する場合はポートの構造を主体とした炉の設計変更を同時に実施しないと効果が少ないと言われている。

超音波バーナーの例と同じように、1 次空気量が従来のバーナーと比べて 30－40%少ないため、フレームがソフトになり熱効率が上昇し、燃費が低下するとともに NOx も低減するといわれているが、変更当時(1970 年代初)は NOx がほとんど注目されていなかったため、変更による NOx 濃度の低減率は正確に把握されていない。

5)ガス噴霧型重油バーナー(ガス混焼)

高圧空気噴霧型の重油バーナーをそのまま、または一部の小改造を加え、1 次空気の代わりに都市ガスなどを使用すれば、1 次空気が減少するため、NOx が低減することは定性的にも推定できる。

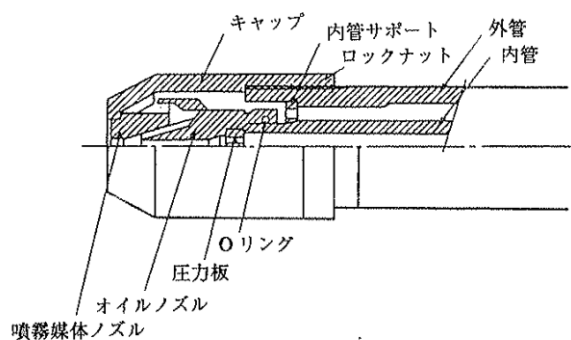
エンドポートタンク炉(引出し量=100t/日)において、図 3.4-6に示したガス噴霧型バーナーに変えて試験した結果が報告されている。この実験ではバーナー当りの発熱量を一定に保ちながらガス添加率を変えたが、図 3.4-7はガス添加率 25‐28%のときの NOx 濃度を示したものである。いずれの酸素濃度でも NOx 濃度は減少していることがわかる。ガスは都市ガス(メタン 80%、残余エタンなど)を使用している。

出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-6　供試ガス噴霧型重油バーナー

1985 年にびんガラスのエンドポート式溶解炉にガス混焼を導入した結果が報告されているが、それによると次のような結果が出ている。

① NOx 濃度は 20－25%低下する

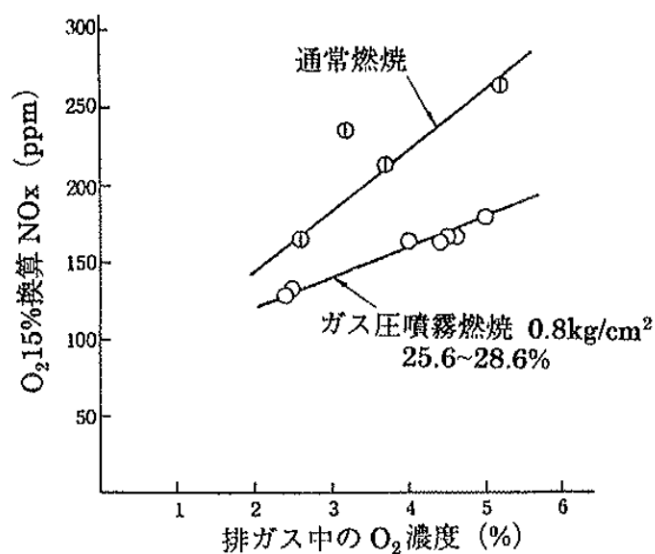
② エネルギー原単位は 3%向上する

出典：通商産業省立地公害局(1981)

図 3.4-7　ガス噴霧型重油バーナーの NOx 低減効果

(5)NOx の捕集(脱硝)

ガラス溶解炉において排ガス脱硝を実施するためには、脱硝触媒の機能低下を生じないよう、ばいじん濃度を 10mg/m^3 以下にし、さらに酸性硫安が生成しない排ガス温度を維持する必要が

ある。現在では、NaOH スプレーのスタビライザの導入により、粘着性ダストの改質、高効率脱硫を実施できるようになったが、過去にはダストの触媒付着によるトラブルがあり、実用化が困難な状況であった。参考として、実用化以前に実施された排煙脱硝テスト例の概要を示す。

〔板ガラス溶解炉排煙脱硝テストの例〕(1976 年) 実働 144 日間

プロセス　卑金属触媒を用いたアンモニア選択式接触還元法

設備能力　処理ガス量　75,000Nm^3/h

運転スタート後は、NH_3/NOx = 1.3 当量にて脱硝率 90%が得られたが、長期的には維持できなかった。原因は排ガス中のダストが触媒保持機構に付着してガスの偏流が生じ、急激に脱硝率が低下したためである。ダスト付着は同時に急激な圧損増加を生じ、10‐15 日毎に通ガスを止め、触媒抜き出し掃除が必要となる。この付着はきわめて強固で、運転したままでのブラッシングやブロウイングでは効果が無かった。また脱硝率を維持するために、過剰な NH_3 を吹き込む必要があり、反応装置出口では約 100ppm の余剰 NH_3 が残存し、排ガス中の SOx と反応して生成する酸性硫安によって装置腐食が著しく進行するという問題にも直面した。

このようなダーティな排ガスを脱硝するのは非常に困難である。しかし、排ガスをいったん湿式脱硫装置を通してクリーンなガスにした後で脱硝することは原理的には可能である。しかしながら 75,000Nm^3/h の排ガスを湿式脱硫装置に通して集じん、脱硫した後、再度脱硝に必要な 400℃まで加熱して脱硝を行い、その後廃熱回収と残存アンモニアの除去を行うプロセスを想定し試算した結果、膨大な投資と高いランニングコスト、それにエネルギー消費の増大をもたらすことになり、実現は困難であった。

現在では、排ガス脱硝技術は実用化されているが（詳細は 2.8　ガラス製造業に関する対策技術導入の際の注意点、考慮すべきポイント参照）、NOx の低減策は、排ガス処理の視点のみではなく、燃焼設備や操作の改善による発生の抑制と省エネルギー施策も含めて実施されるべきである。

4. 排ガス中の NOx 測定方法

(1)化学分析法(JIS K0104)

JIS K0104 に規定される化学分析法の中で、亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(Zn-NEDA 法)及びフェノールジスルホン酸吸光光度法(PDS 法)では NOx(NO+NO_2)が、ザルツマン吸光光度法では NO_2 が分析対象成分である。

1) 亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(Zn-NEDA 法)

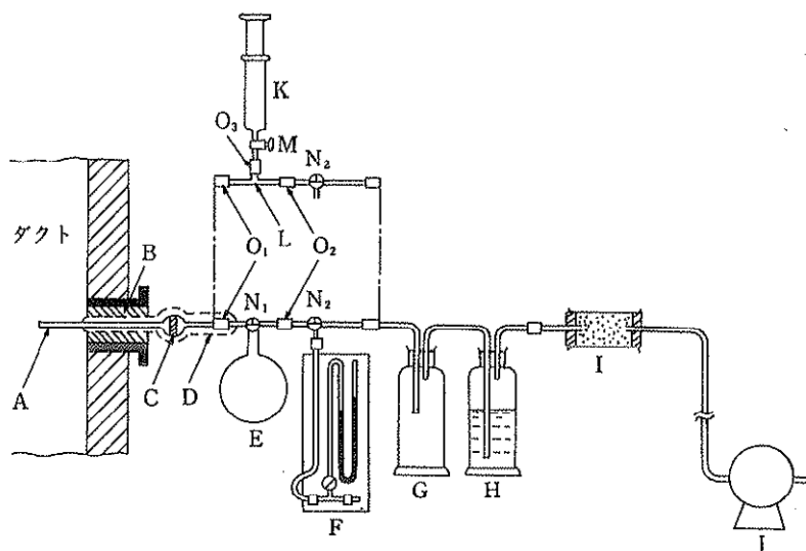
①分析方法の概要

試料ガス中の NOx をオゾンの存在下で吸収液に吸収させて、硝酸イオンとする。これを亜鉛粉末で亜硝酸イオンに還元し、スルファニルアミド及びナフチルエチレンジアミンを加え、ジアゾ化カップリング反応によって得られる発色液(アゾ染料、赤紫色系)の吸光度を測定し、NO_2 として定量値を算出する。この方法の定量範囲を表 3.4-2に示す。

表 3.4-2　Zn-NEDA 法の定量範囲

試料ガス採取器具	試料採取量(ml)	定量範囲(vol ppm)
100ml 注射筒	約 50	15-800
200ml 注射筒	約 150	5-250
1l フラスコ	800-1000	1-50

②試料ガスの採取方法及び装置

試料ガスの採取方法、採取装置などは次に述べるほかは、JIS K0095 による(3.1.1(1)　「1)試料ガスの採取方法」、及び「2)試料ガス採取装置」参照)。試料ガス採取装置の一例を図 3.4-8 に示す。試料ガス採取用器具として、三方コック付フラスコまたはガラス製コック付注射器のいずれかを用いて採取し、これに吸収液(硫酸水溶液)及びオゾンを含む酸素を注入し、よく振り混ぜて分析用試料溶液とする。

A	：試料ガス採取管	I	：乾燥管
B	：保温材	J	：吸引ポンプ
C	：ろ過材	K	：試料ガス採取用注射筒
D	：ヒーター	L	：T 字管
E	：試料ガス採取用フラスコ	M	：注射筒(K)用コック
F	：閉管水銀マノメーター	N_1、N_2	：三方コック
G	：空びん(逆流防止用)	O_1、O_2、O_3	：シリコーンゴム管

出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)

図 3.4-8　Zn-NEDA 法に用いる試料ガス採取装置の一例

③定量方法

この分析用試料溶液を亜鉛粉末で還元し、ナフルエチレンジアミン溶液で発色させ、光電分光光度計または光電光度計で 545nm 付近の吸光度を測定する。事前に作成された NO_2 量と吸光度との関係線(検量線)から、試料ガス中の NOx 濃度を NO_2 として算出する。

$$C = \frac{\nu}{V_s n} \times 1{,}000$$

C　：NOx 濃度(vol ppm)

ν　：検量線より求めた NO_2 の体積(μl)

V_s　：試料ガス採取量(ml)

n　：定数(ろ液量 20ml のとき 1、10ml のとき 1/2、5ml のとき 1/4)

2)フェノールジスルホン酸吸光光度法(PDS 法)

①分析方法の概要

試料ガス中の NOx をオゾンまたは酸素の存在下で、硫酸酸性過酸化水素溶液の吸収液に吸収させて硝酸イオンとし、フェノールジスルホン酸と反応させ、ニトロフェノールジスルホン酸を生成させる。この発色液(黄色)の吸光度を測定し、NO_2 として定量値を算出する。この方法の定量範囲を表 3.4-3に示す。

表 3.4-3　PDS 法の定量範囲

試料ガス採取器具	試料採取量(ml)	定量範囲(vol ppm)
100ml 注射筒	約 50	150-4900
200ml 注射筒	約 150	50-1600
1l フラスコ	800-1000	10-300

注)この方法はハロゲン化合物、亜硝酸塩、硝酸塩、有機性窒素などを多量に含む場合には、定量値に影響を与える。

出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)

②試料ガスの採取方法及び装置

試料ガスの採取方法、器具、装置及びオゾン発生装置は「1) Zn-NEDA 法」と同じである。吸収液には硫酸と過酸化水素水との混合溶液とし、NOx の酸化処理も「Zn-NEDA 法」に準じる。

③定量方法

分析用試料溶液にフェノールジスルホン酸を反応させ、ニトロフェノールジスルホン酸を生成・発色させたものを、光電分光光度計または光電光度計で 400nm 付近の吸光度を測定する。「Zn-NEDA 法」と同様に、事前に作成された検量線から NOx 濃度を算定する。

3)ザルツマン吸光光度法(ザルツマン法)

①分析方法の概要

分析対象は NO_2 であり、試料中に NO が多量に含まれると、定量値に影響を与えるので注意を要する。

試料ガスを吸収発色液に通し、得られた発色液(アゾ染料)の吸光度を測定し、NO_2 を定量する。定量範囲は試料ガス採取量 100ml の場合、NO_2 濃度 5-200vol ppm である。それ以上では試料ガス採取量を調節して測定する。

②試料ガス採取方法

吸収びんに吸収発光液(スルファニル酸と氷酢酸との混合液＋ナフチルエチレンジアミン溶液)を入れ、注射筒を接続し、吸引して試料ガスを採取する。この吸収びんには、毛管の先端にガラスフィルターの付いたものを用いる。吸引後、吸収びんを取り出し、別に用意した N_2 の入った注射筒と接続して吸収びんに残存する NO を速やかに追い出す。この溶液を分析用試料溶

液とする。

③定量方法

分液用試料溶液を光電分光光度計または光電光度計で吸光度を測定する。別に作成した検量線から NO_2 の濃度を算定する。

(2)連続分析・自動計測器(JIS B7982)

1)自動計測器の種類と性能

JIS B7982 には、化学発光方式、赤外線吸収方式、紫外線吸収方式による計測器が規定されている。表 3.4-4に計測器の種類と測定範囲及び適用条件を示す。

表 3.4-4　NOx 自動計測器の種類、測定範囲及び測定対象成分

計測器の種類 原理	測定範囲 ＊[1] (vol ppm)	測定対象物質	適用条件
化学発光方式	0－10 ～ 0－2000	NO NOx ＊[2]	共存する CO_2 の影響を無視できる場合または影響を除去できる場合に適用する。
赤外線吸収方式	0－10 ～ 0－2000	NO NOx ＊[2]	共存する CO_2、SO_2、水分、炭化水素の影響を無視できる場合または影響を除去できる場合に適用する。
紫外線吸収方式	0－50 ～ 0－2000	NO NO_2 NOx ＊[3]	共存する SO_2、炭化水素の影響を無視できる場合または影響を除去できる場合に適用する。

出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)

1)この範囲内で測定目的によって適当に分割した範囲を持つ。

2)NOx はあらかじめ NO_2 を NO に変換して測定する。

3)NO と NO_2 のそれぞれの測定値の含量である。

2)自動計測器の構成

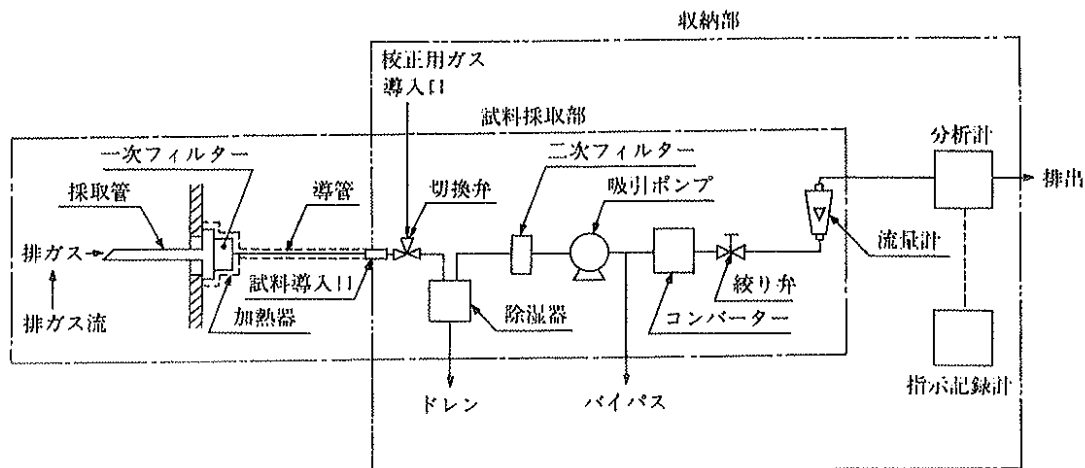
自動計測器の構成の一例を図 3.4-9に示す。

出典：公害防止の技術と法規編集委員会(1998)

図 3.4-9　NOx 自動計測器の構成の一例

3)分析計の概要

①化学発光分析計

NO とオゾンとの反応により生成する NO_2 の一部は励起状態（NO_2*）にあり、これが基底状態に戻る時にエネルギーを光として放出する(化学発光)。この光の強度はガス中の NO 濃度に比例しており、分析計では光を光電子増倍管で電流に変換して、指示記録する。この方式は検出感度が高い、干渉成分の影響が比較的少ない、応答速度が速い、などの特徴がある。

②赤外線ガス分析計

赤外線ガス分析計は、NO の 5.3μm 付近における赤外線の吸収量変化を測定し、濃度を連続的に求める非破壊測定方式の一つである。NOx として測定する場合には、化学発光分析計と同様にコンバーターを用いる。排ガス採取流量の影響を受けず、保守、管理が容易な方式である。

③紫外線吸収分析計

紫外線領域(波長 280‐320nm)における NO、NO_2 の吸収量の変化を測定することで、濃度を連続的に求める方式である。

4.　　中国における NOx 排出対策技術導入事例

4.1 電力業における NOx 排出対策技術導入事例

日揮触媒化成（北京）商貿有限公司

１．はじめに

中国における、固定発生源の排ガス環境対策は 2004 年における SOx 規制値に始まり、排煙脱硫装置の設置が促された。排煙脱硫装置については 2008 年~2009 年にピークとなり現在ではほぼ設置が完了していると言われている。

一方、NOx 対策については弊社は 2004 年頃からプレマーケティングを開始したが、当時は NOx 自体があまり知られる存在では無かった。NOx 対策については、当初、北京オリンピック事前に規制化されるとの情報が飛び交いそれに向けて SNCR 及び SCR が検討されていたが、助成金と合わせた規制化はつい先日（2012 年 1 月 1 日施行）である。

中国における NOx 対策として、5 大電力傘下のエンジニアリング会社から世界の主流である SCR 用触媒の引き合いが弊社に入ったのは、2005 年秋口であった。この頃から都市部や沿岸部において SCR 設置を促す動きが出てきた。

その後、SCR は徐々に設置され始め、2011 年 3 月現在まで SCR が設置された設備容量は中国環境保護部公表資料によると、91,000MW に及ぶようになった。（表 1 参照）

また、中国では 2015 年までに新設・既設合わせると設備容量で 817,000MW もの NOx 対策が必要な火力発電所が残っており、今後の対策が注目されるところである。

表 1　中国における SCR 設置動向

	SCR設置設備容量（MW）
2005年以前	3,600
2005年	600
2006年	5,400
2007年	5,510
2008年	4,400
2009年	18,870
2010年	37,045
2011年3月現在	15,660
計	91,085

２．中国における石炭火力発電所への触媒導入事例

弊社においては、先に述べたように 2005 年の最初の引合い以降、徐々に名前を知られるようになり、2007 年春に SCR 用触媒（300MW×1 基）について最初の契約を締結して触媒は 2008 年春に納入。その後、2008 年春に更に 1 プロジェクト(PJ)（350MW×2 基）について契約を締結して、2009 年春に触媒を納入した。その後においては、中国における膨大な規模のマーケットを考

慮して、触媒の製造技術ライセンスを行ったため、火力発電所向けの実績としては 2PJ だけであるがそれについて、以下紹介する。

設置例 1

設置場所	広東省	2012年2月末現在運転状況
NOx対策	SCR	-
設備容量	300MW×1基	-
稼働時期	2008年	-
還元剤	尿素	尿素
保証脱硝率	80%以上	80%以上
保証SO2/SO3酸化率	1%以下	1%以下
保証Leak NH3	3ppm以下	3ppm以下
保証時間	8,000Hr以上	稼働約4年経過

建設途中写真

本 PJ については、2012 年 2 月末現在順調に稼働しており、2008 年の稼働後ほぼ 4 年が経過しているが、性能は維持したままであり高評価を得ている。

設置例 2

設置場所	海南省	2012年2月末現在運転状況
NOx対策	SCR	-
設備容量	350MW×2基	-
稼働時期	2009年	-
還元剤	尿素	尿素
保証脱硝率	60%以上	60%以上
保証SO2/SO3酸化率	1%以下	1%以下
保証Leak NH3	3ppm以下	3ppm以下
保証時間	24,000Hr以上	稼働約3年経過

建設途中写真

本 PJ については、2009 年稼働後約 3 年が経過しているが、CFD（コンピュータによる流動解析）では判りにくいガス偏流が見られ装置面での偏流対策などの改善が必要であり、SCR 設計・施工会社にて対応を進めている段階。

当社の脱硝触媒の特徴は 40 年に渡る技術と知見に基づいた、高性能とその寿命にあり、装置上の問題が無ければ、設置例 1 のように保証期間を過ぎても性能は急激に失活することはなく、その後も性能有る期間は維持できるものである。

最近の引合い PJ（標準）

設置場所	−
NOx対策	SCR
設備容量	500MW～600MW
保証脱硝率	80%以上
保証SO2/SO3酸化率	1%以下
保証Leak NH3	3ppm以下
保証時間	24,000Hr以上

最近の引合いは新設が殆どである背景から、比較的設備容量の大きい PJ が多い。中国における火力発電は石炭焚きが主であり、また使用石炭も日本が使用しているものに比べると質が悪く、Ash も多いのが特徴。

従い今後の SCR に関しては、中国の石炭事情を考慮（高ダスト対応）した設備面の対策が必要であり、一方触媒も対磨耗対策を進めている。

３．提言

日本においては、1970 年代に窒素酸化物排出規制が導入されて以来、様々な課題に対して技術的な工夫が重ねられている。

上述した高ダストを含む排ガスでは、ダスト付着による触媒の劣化が懸念されるが、第 3 章 1.3(8)に示したように、触媒形状の工夫やスートブロワの設置及び実績に基づいた装置内部やダクトの工夫等々で対策が講じられている。また、既設の設備に排ガス脱硝装置を追加する場合、新たなスペースを如何に確保するかの課題があるが、空気予熱器の上部に脱硝反応器を設置する等、空間を有効活用した設計がなされている。

発電ユニットの負荷低減時の脱硝効率低下に対しても対策を講じておくべきである。実際に、中国国内の石炭火力発電所において、夜間の低負荷運転時に排ガス温度が低下し、脱硝触媒の性能が発揮できなくなる事例が発生しているが、エコノマイザのバイパスラインを経由させることで脱硝に必要な温度を維持することができる。

中国では、排ガス脱硝装置を導入する際に一般的に入札制度が採用されているが、実績や十分な技術を保有していない会社でも入札に参加しているのが現状であり、上記のような課題発生を見越して、入札仕様を作成することが重要であると考える。適切な仕様に基づいて脱硝設備が導入できれば、初期投資額はかかるものの、予見されるトラブルを未然防止することにより、維持管理コストの低減、排ガス脱硝設備の安定した運転を実現することができる。

4.2 中国における焼結機排ガス向け乾式脱硫脱硝技術の導入事例

住友重機械工業株式会社

1．緒言

写真１　脱硫脱硝装置全景

大容量の燃焼排ガスの脱硝技術は、Ti-V 系の金属触媒（SCR 触媒）による還元反応を利用した技術が一般的である。しかし、SCR 触媒の効果を発揮するためには、300℃以上の高温が要求される。火力発電所における事業用ボイラーでは、エアヒータの上流側のガス温度が 300～400℃あり、SCR 触媒の効果が最も発揮できる温度領域になる。一方、製鉄所で高炉の原料となる焼結鉱を製造する焼結機の排ガスを処理する場合、排ガス温度がボイラーに比べ低く、通常、100～150℃程度である。したがって、焼結機排ガスに SCR 触媒を適用する場合、排ガスを昇温する必要があり、そのエネルギーコストが膨大になることが知られている。近年、SCR 脱硝技術に代わる脱硝技術として注目されているのが、活性炭による脱硝技術である。活性炭法は、脱硝のみならず、脱硫、脱ダイオキシン、除塵、さらには、水銀等の揮発性重金属の除去にも適用できる。本方法は、低温でのその機能が発揮されるので、日本では、とりわけ焼結機排ガス処理用として適用されてきた。中国では、太原鋼鉄有限公司が焼結排ガス用処理設備として、始めて活性炭法を導入し、2010 年 8 月に商用運転が開始された。写真 1 に同公司が導入した乾式脱硫脱硝装置の全景を示す。同公司では、ほぼ並行してもう 1 基を導入しており、いずれも順調に稼動している。本稿では、太原鋼鉄有限公司が導入した乾式脱硫脱硝装置の概要を紹介する。さらには、近年、注目されている半乾式脱硫法に SCR 脱硝法を付加したコンバインドシステムと活性炭法の維持管理費の比較についても併せて報告する。

2．活性炭移動層による脱硫脱硝技術について

主要機器構成は、図 1 に示す。有害物質を除去するための吸着塔、活性炭を再生するための脱離塔、及び活性炭を循環させるためのコンベアシステムから構成されている。既設焼結機に本設備を据付する場合は、メインブロア（MB）の下流側に昇圧通風機（BUF)を設置し、BUF の下流側に脱硫脱硝設備を設置するのが一般的である。さらに、活性炭再生時に脱離する硫黄酸化物を石膏或いは硫酸等の有価物として回収する副生品回収設備を設けている。

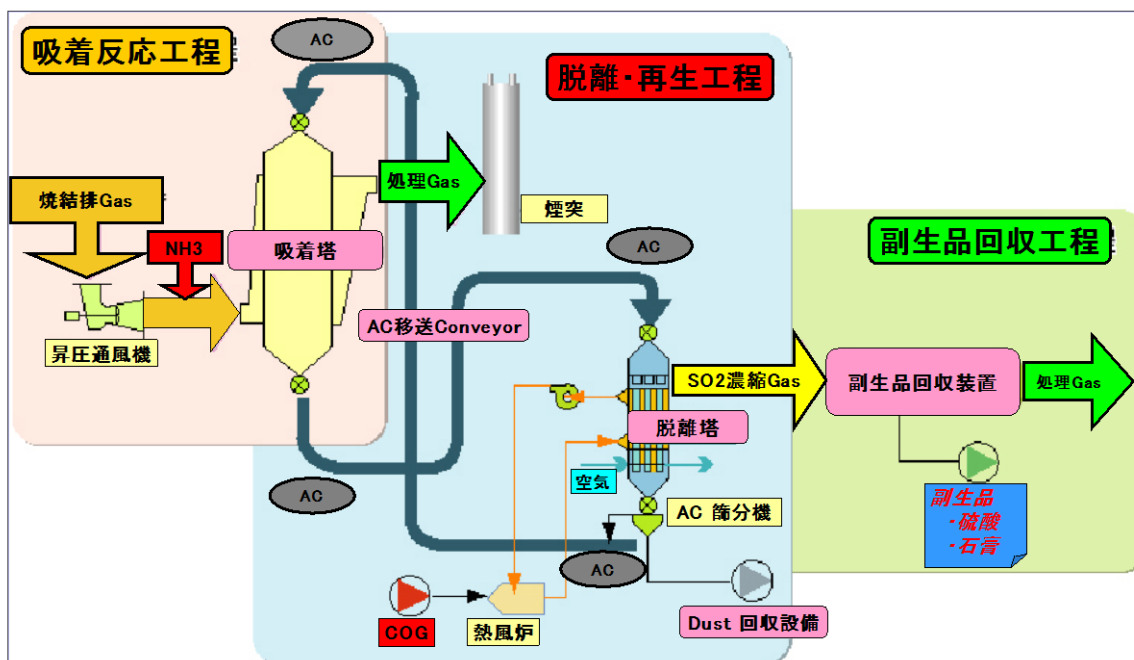



図 1　活性炭式乾式脱硫脱硝プロセスの概要

本プロセスで使用している一般的な活性炭の概観を写真 2 に示す。平均径が 9mmで、長さが 10～15mm の円柱状の活性炭である。活性炭選定に当たっての重要な項目は、SO_2 の吸着能力、発火点および強度である。

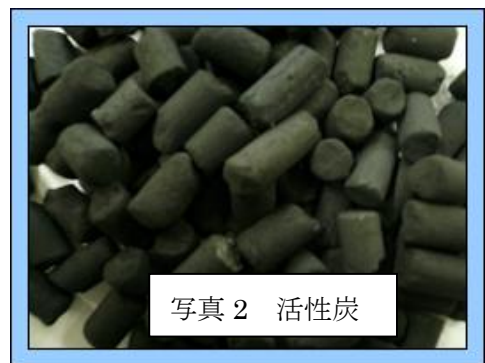



写真 2　活性炭

3．乾式脱硫脱硝装置設計の概要

3．1　本体設備

ここで言う本体設備とは、吸着塔、脱離塔および活性炭を循環するコンベアシステムである。先ずは、吸着塔の容量を決めなければならない。つまり、活性炭の有効容量を決めなければならない。有効容量決定に必要な項目は、表 1 に示した吸着塔入り口排ガス条件、各有害物質の要求除去性能および使用活性炭の特性である。これらをパラメータとして吸着塔容量および活性炭循環量が決定される。次に決定された活性炭循環量からコンベアシステムの搬送能力を決定する。さらには、脱離塔の活性炭の再生に要する伝熱面積、再生後の活性炭の冷却に要する伝熱面積を決定すれば、脱離塔のサイズが決まる。これで主要設備の仕様が決定されるので、これを基に付帯設備の仕様を順次決定していく。

表１　　吸着塔入口排ガス条件

項目	単位	吸着塔入口排ガス条件			
		最大値	平均値	設計値	注記
排ガス流量	m^3N-wet/h	1,444,000	1,369,000	1,444,000	BUF Inlet
排ガス圧力	kPa		5.0	5.0	BUF Outlet
排ガス温度	℃	138	135	138	BUF Inlet
煤塵	mg/m^3N-dry	100	90	100	
O_2	%-dry	14.4	14.3	14.4	
CO_2	%-dry	6*		6*	
CO	%-dry		0.6	0.6	
N_2	%-dry		Balance	Balance	
H_2O	%	13	12	12	
SO_2	mg/m^3N-dry	815	639	815	
SO_3	mg/m^3N-dry		微量	微量	
NOx	mg/m3N-dry	317	260	317	
HCｌ	mg/m3N-dry		40*	40*	
HF	mg/m3N-dry		2.5*	2.5*	
PCDD/F	ng-TEQ/m3N-dry		1.5*	1.5*	
Hg	μg/m^3N-dry		微量	微量	

３．２　硫酸回収設備

前項のプロセス概要で、副生品として石膏或いは硫酸を挙げたが、太原鋼鉄有限公司は硫酸を選定した。通常期（春季、夏季及び秋季）の製品硫酸純度は98％である。但し、冬季は、凍結防止の観点から92.5％純度の硫酸を製造することにしている。なお、日本国内では、これまで石膏として回収するケースの方が多い。

４．運転実績の紹介

４．１　脱硫脱硝性能の経時変化と保証性能

活性炭は通ガス開始後、徐々に脱硫性能及び脱硝性能が向上してくる。これをオンライン賦活と称している。図２は、NH_3注入開始後の脱硝性能の経時変化を示している。脱硫率は、既に保証性能の95％を超えていることが分かる。脱硝率は、図から分かるとおり徐々に向上し、NH_3注入開始後、約３週間で保証値の33％に達した。ちなみに一箇月経過後の2010年12月6日～10日における平均脱硫率は97％、平均脱硝率は42％であった。

保証性能と実測値を表 2 に示す。各性能は、通ガス開始後、約 4 ヶ月経過後に実施した性能確認試験結果である。全ての項目において保証性能を上回り、活性炭移動層法が多様な有害物質を含む排 Gas 処理に適用できることが証明された。また、回収された硫酸は、工業用硫酸として十分な品質を有しており、同公司製鉄所内で有効に利用されている。

図2 NH_3注入開始後の脱硫脱硝性能の経時変化

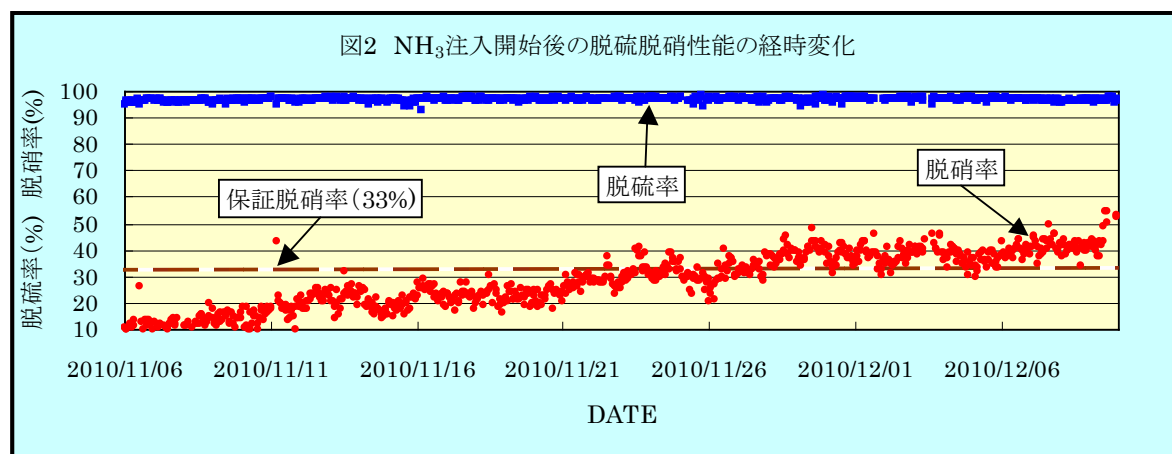



表 2　保証性能と性能測定試験結果

保証項目			保証値	実測値	判定
SO_2（脱硫）	煙突入口濃度	mg/m^3N-dry	≦41	7.5	合格
	脱硫率	%	≧95	98	合格
NOx（脱硝）	煙突入口濃度	mg/m^3N-dry	≦213	101	合格
	脱硝率	%	≧33	50	合格
煤塵	煙突入口濃度	mg/m^3N-dry	≦20	17.1	合格
PCDD/F	煙突入口濃度	ng-TEQ/m^3N-dry	≦0.2	0.15	合格
NH_3 Slip	煙突入口濃度	ppm-dry	≦39.5	0.3	合格
回収硫酸	純度	%	≧98		合格
	等級		一等品	一等品	

４．２　維持管理費用

時間平均使用量を基準として求めた維持管理費用を表 3 に示す。この内、活性炭粉は燃料として再利用、硫酸は、製鉄所内で使用している。したがって、年間の維持管理費用は 4,880 万元となり、焼結鉱 ton 当たりに換算すると、9.38 元/t-s となる。なお、硫酸は、冬季における純度 92.5%の Cost を採用した。他の季節は、98%硫酸を製造できるので、更なる維持管理費用低減に繋がる。

表 3　維持管理費用試算結果

項目		消費量		費用	
		時間平均	日間	万元/日	万元/年
1	活性炭	～0.358 t/h	6.9 t/d	4.179	1,463
2	生活用水	1.20 t/h	28.8 t/d	0.109	3.83
3	工業用水	2.0 t/h	48.0 t/d	0.0182	6.34
4	循環水	250 t/h	6,000 t/d	0.186	65.1
5	圧縮空気	220 m^3N/h	5,280 m^3N/d	0.0422	14.8
6	窒素	1,100 m^3N/h	26,400 m^3N/d	0.924	323
7	蒸気	4.0 t/h	96.0 t/d	0.576	202
8	電力	4,449 kWh	106,786 kWh	5.34	1,869
9	COG	15.06 GJ/h	361 GJ/d	1.815	635
10	活性炭粉	産 0.299 t/h	7.16 t/d	-0.0716	-25.1
11	液体 NH_3	0.092 t/h	2.22 t/d	0.710	249
12	硫酸		22.0 t/d	-1.32	-462
13	人工			0.411	144
11	補修			1.123	393
合計				13.9	4,880

5．他方式との比較

近年、中国では、湿式脱硫法に替わり半乾式脱硫法の採用が多く見受けられるようになってきた。また、新設の焼結機のＮＯx 排出規制も強化されて行くことが想定される。そこで、著者らは、半乾式脱硫法＋SCR 脱硝法と活性炭法のコスト比較を試みた。

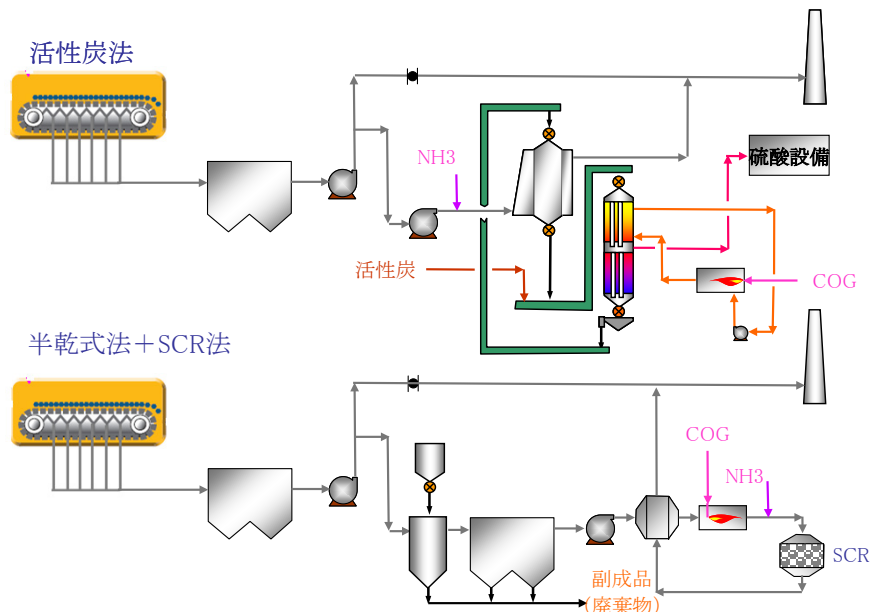



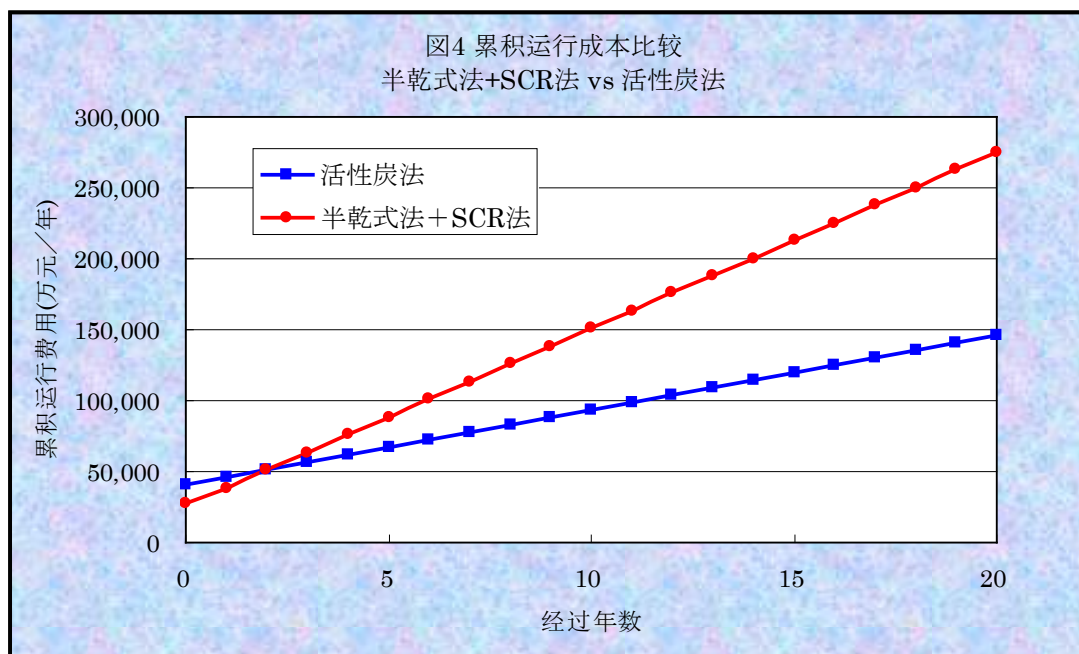
図 3　活性炭法と半乾式法の脱硝プロセスの比較

その結果、脱硫のみであれば初期投資及び維持管理費用とも半乾式脱硫法が優位であるが、半

乾式脱硫法＋SCR 脱硝法となると､様相が変わってくる｡両者のプロセスの比較を図 3 に示す。両者を焼結面積 600m2 の焼結機排ガスに適用した場合の、維持管理費用の比較を表 4 に示す。活性炭法は、太原鋼鉄有限公司での実績をベースにしている。半乾式法は、著者らが中国での市場価格を調査した結果に基づいた。なお、本比較は、脱硝率 40%を達成可能なケースについて試算した。

表 4　維持管理費用の比較

項目	半乾式＋SCR 法		活性炭法	
	詳細	費用 万元/年	詳細	費用 万元/年
脱硫剤	石灰	350	活性炭	1,743
NH_3		676		700
COG		5,640		659
N_2		445		458
工業用水		60		18
純水		―		20
圧縮空気		24		24
蒸気		6		323
電力		2,822		2,612
触媒交換		1,980		―
ろ布交換		600		―
副産物	石膏他	142	硫酸	-678
			活性炭粉	-362
人工	12 人	180	12 人	180
減排収益		-465		-465
合計		12,461		5,233

電力に関しては、排ガス流量に応じた排風機が必要なので、大差ない。強いて言えば、SCR 触媒層の圧損分だけ、半乾式の方が電力費が高くなると言える。電力費を除くと、活性炭法では、当然のことながら補給活性炭費が維持管理費の内の大半を占める。一方、半乾式では、COG 費が全維持管理費の 50%を占めることが判明した。活性炭法は、活性炭の再生用の熱源として少量の COG を使用するのに対し､半乾式では、脱硝を効率的に行わせるため、全ガス流量を加熱しなければならない。排出 CO_2 量に置き換えると、活性炭法の 7,000t/年に対し、半乾式法では、60,000t/年となり、地球温暖化の観点から見ても、好ましいとは言えない。
次に半乾式法では､触媒劣化に伴う交交換費用､バグフィルターのろ布交換費用が発生する。一方、活性炭法では、副生品の硫酸及び活性炭粉は有効利用するので収益と捉えた｡以上の検討結果を合計すると、活性炭法の年間維持管理費は、半乾式法の約 40%程度に納まることが分かった。
以上は､あくまでも維持管理費の評価で､本来は､初期投資を含めた生涯コスト（LCC：Life Cycle Cost）で比較しなければならない。そこで、著者らは、中国製作をベースとした初期投資額を検討した。その結果、半乾式法＋SCR 法の法が少ない初期投資額で済むことが分かった。
以上の結果を基に LCC の比較を実施した。結果を図 4 に示す。図は、初年度に初期投資額をプロットし、その翌年から維持管理費の累積額をプロットしたものである。図から分かる通り、2 年後には、半乾式法＋SCR 法が活性炭法の累積コストを上回ることが判明した。ライフサイクルを 20 年間とすると、累積コスト差は 13 億元となる。

６．結語

本設備は 2008 年 8 月初頭に太原鋼鉄有限公司が住友重機械工業株式会社に発注し、建設したもので、2010 年 8 月 31 日に営業運転を開始した。吸着塔及び脱離塔の設計を住友重機械工業株式会社が担当し、その他設計、建設工事は太原鋼鉄有限公司が担当した。営業運転開始後も順調に稼動していることを報告しておく。

半乾式法＋SCR 法とのコスト比較についても一例を示したが、方式選定に当たって、参考になれば幸いである。

4.3 中国における工業用蒸気ボイラの効率向上と NOx 削減事例

三浦工業株式会社

1．工業用蒸気ボイラの現状

蒸気ボイラは、製造工場における重要な熱源として欠くことのできない設備で有る。しかしながら一方で多くのエネルギーを消費し、汚染物質を排出する設備でも有り、効率の向上を図ることはエネルギーの節約と共に、環境保護の観点からも重要である。

現在、中国では水管或いは炉筒煙管ボイラを主とし、約 45 万台の工業用蒸気ボイラが有り、その多くは予備ボイラも含め最大蒸気負荷以上の大きな容量で設備され、運転している。

ここで、図 1 は日本の工業用蒸気ボイラの稼動状況をサンプル調査した結果で有る。これより全体の約 70%が 10～50%の低負荷率の範囲で運転されていることが判り、この傾向は中国においても同様であることが確認されている。

また、図 2 は一般的な炉筒煙管ボイラ単機での負荷率と運転効率の関係を示した例であるが、低負荷率の範囲では運転効率が低下する。

このことから、蒸気ボイラの効率向上を行うにあたっては、低負荷率時の運転効率の低下を、極力小さくする事が重要な点であると考えられる。

一方、中国では現在も約 80%のボイラで、燃料として石炭が使用されており、ボイラの高効率化と汚染物質の排出削減の観点からも、天然ガスなどクリーンな燃料への転換が求められる。

図 1 ボイラの運転状況

図 2 ボイラの負荷率と効率の関係

2．ボイラの省エネ診断(負荷分析)

ボイラの効率向上を行うには、現状のボイラ効率や蒸気の使用負荷変動の定量的な把握、つまり省エネ診断が必要となる。

省エネ診断には以下『日誌分析』と『負荷分析』の方法が有る。

1） 日誌分析

日誌分析は、ボイラ管理日誌の蒸気圧力や燃料、給水の使用量等のデータを整理（図 3）し、グラフ化（図 4）するなどして年間を通じた蒸気使用量やボイラ運転効率の状況を分析し、効率向上の改善点を把握する方法である。

添付資料

年間データ(トータル)　　○○○　様

年月	時間 (hour)	給水量 (L)	間欠ブロー (L)	連続ブロー (L)	蒸気量 (kg)	ガス量 (m3)	蒸発倍数 (kg/Nm3)	圧力 (MPa)	水温 (℃)	蒸気 (kg/h)	ガス (m3/h)	燃料温度 (℃)	ブロー率 (%)	効率1 (%)	効率2 (%)
12/01	744.0	5,612,730	37,750	477,160	4,966,806	53,715.0	32.82	0.59	76	6,676	72.2	35	9.2	83.6	84.7
12/02	696.0	5,892,620	36,840	507,550	5,210,780	56,797.0	32.57	0.59	76	7,487	81.6	35	9.2	83.0	85.0
12/03	744.0	6,409,760	39,050	545,610	5,675,395	61,975.0	32.51	0.59	76	7,628	83.3	35	9.1	82.8	85.0
12/04	720.0	6,144,530	39,200	532,850	5,418,680	59,792.0	32.17	0.59	79	7,526	83.0	35	9.3	81.5	85.0
12/05	744.0	5,731,480	38,970	504,560	5,048,394	56,670.0	31.62	0.59	78	6,785	76.2	35	9.5	80.3	84.8
12/06	720.0	5,493,140	35,780	471,630	4,860,588	56,098.0	30.76	0.59	75	6,751	77.9	35	9.2	78.5	84.9
12/07	744.0	5,352,300	31,050	473,590	4,725,984	54,869.0	30.58	0.59	75	6,352	73.7	35	9.4	78.0	84.7
12/08	744.0	5,373,000	26,190	457,020	4,758,255	54,374.0	31.06	0.59	78	6,396	73.1	35	9.0	78.9	84.8
12/09	720.0	6,136,000	39,370	523,010	5,416,444	62,801.0	30.62	0.59	80	7,523	87.2	35	9.2	77.5	85.1
12/10	744.0	6,328,500	39,860	540,780	5,600,140	62,583.0	31.77	0.59	76	7,527	84.1	35	9.2	80.9	85.0
12/11	696.0	6,115,790	39,210	512,260	5,427,994	59,894.0	32.17	0.59	74	7,799	86.1	35	9.0	82.2	85.0
12/12	744.0	6,659,870	35,970	558,930	5,905,461	62,601.0	33.49	0.59	77	7,937	84.1	35	8.9	85.2	85.0
<<合計>>	8760.0	71,249,720	439,240	6,104,950	63,014,921	702,169.0									
<<平均>>	730.0	5,937,477	36,603	508,746	5,251,243	58,514.1	31.86	0.59	77	7,193	80.2	35.0	9.2	81.1	84.9

低位発熱量 = 95.92 [MJ/Nm3]
燃料の供給圧力 = 220.65 [kPa]

給水の比重 = 0.9737 (77℃)
乾き蒸気のエンタルピ = 2.76 [MJ/kg]

	年月	給水量 (L)	ブロー量 (L)	ガス量 (m3)	蒸気量 (kg/h)
最大時	12/12	6,659,870	594,900	62,601.0	7,937
最小時	12/07	5,352,300	504,640	54,869.0	6,352

(注記) 効率1 …… 日誌データから算出したボイラの運転効率

効率2 …… 弊社の分析によるボイラの運転効率

日毎のリストと値が一致していない部分もございますが，それは計算上の誤差の為です。

図 3 ボイラ日誌によるデータ

図 4 データのグラフ化(見える化)

2） 負荷分析

日誌分析よりも、より詳細な蒸気の使用負荷変動を把握するためには、実機に計測機器を取り付けて負荷分析を行う。（図 5）

これは水流量計、燃料流量計、蒸気圧力センサーでデータを収集し、時々刻々変化する蒸気の使用負荷等をデータ化して改善点を把握する方法である。

図 6 は分析事例であるが、これでは 1 日のうちで時間帯によって蒸気使用量に大きな変動が有ることが判る。

図 5 負荷分析の仕組み

図 6 データ分析例

３．ボイラ運転効率の改善

ボイラの効率向上を図るためには、高効率化(燃料転換含む)と共に、低負荷率運転時の運転効率の低下を改善することが重要である。

この運転効率低下の一番の要因は、蒸気の最大使用負荷に合わせて選定されたボイラ容量に対し実際の蒸気負荷が低く、ボイラが発停を繰り返すことで熱ロスが増えることにある。

その改善策として、日本では『小型貫流ボイラによる多缶設置システム』が広く普及し、その高い省エネ効果が認められている。

これは小型貫流ボイラを蒸気使用量に合わせて複数台設置し、蒸気負荷の変動に合わせて必要な台数のボイラを、常に効率の良い領域で運転するように自動で最適制御するものである。（図 7）（図 8）

(小型貫流ボイラについて)

小型貫流ボイラは、従来の水管或いは炉筒煙管ボイラに比べ以下の特長がある。

- 高効率（最高 98%：日本)、全自動
- 安全性が高い
- 小型、軽量で省スペース

小型貫流ボイラ 例

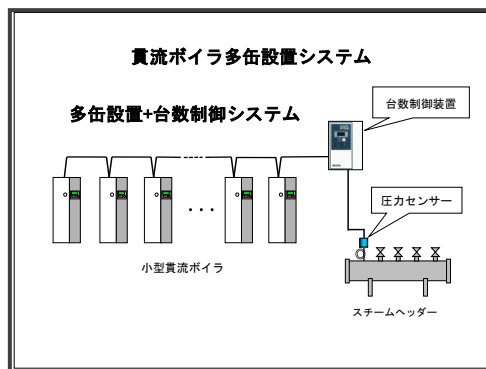



図 7 多缶設置システム例

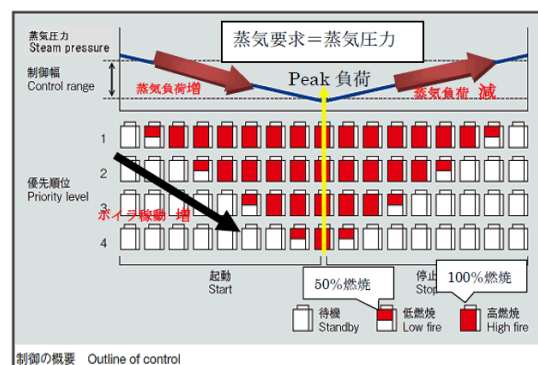



図 8 燃焼制御イメージ

４． 省エネ診断のケーススタディー事例

ボイラの運転日誌が十分に整備されている場合は、その値を用いて診断を行うことが可能である。ここでは、実際の日誌分析による省エネ診断のケーススタディーとして、湖北省武漢市において比較的ボイラ（蒸気）を多用する食品・飲料製造業 2 社で、省エネ診断と設備更新による改善効果の試算を行った事例を示す。

日誌分析は提供された運転日誌の蒸気量、蒸気圧力、燃料使用量、稼動状況等のデータを整理し、月間、年間平均値での分析を行なうものである。以下に 2 社の日誌データ例を示す。

Y 有限公司 運転日誌 例 （2013.7.1-7.7）

项 目		时 间（2013）						
		7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7
管理装置的数据（连续数据）	蒸汽量 （吨/時）	11.8	18.6	18.5	19	19.3	11.33	7.5
日志的数据（每天的数据）	蒸汽量 （吨/時）	11.8	18.6	18.5	19	19.3	11.33	7.5
	煤使用量 （吨/時）	1.8	2.86	2.85	2.9	2.96	1.75	1.2
	蒸汽压力 （Mpa）	1.3	1.29	1.27	1.31	1.28	1.25	1.2
	给水温度 （℃）	105	105	105	105	105	105	105
	排气温度 （℃）	140	146	147	149	152	148	140
其他数据（烟气自动监控数据，日均值）	排气量 （m^3/日）	637086.2	653902.7	665282.7	665814.1	661555.3	620417.7	571732.7
	排气 NOx 浓度 （mg/m^3）	120	112	168	154	153	96	51
	排气 SOx 浓度 （mg/m^3）	357	552	442	447	462	278	137

Y 有限公司（2012 年）

	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	合计
蒸汽量	9,294	14,504	15,082	14,623	14,093	11,700	10,194	13,398	12,539	12,116	12,810	12,185	152,538
煤炭单价	777.8	770.4	760.7	748.4	777.2	755.6	683.8	586.6	549.2	603.3	616.6	620.0	777.8
煤炭发热量	5,425	5,387	5,521	5,419	5,329	5,520	5,387	5,286	5,439	5,300	5,286	5,395	
煤炭使用量	1,640	2,496	2,563	2,479	2,364	1,885	1,698	2,172	1,980	2,012	2,102	2,041	25,437
水单价	2.87	4.00	2.45	2.10	2.45	2.45	2.60	2.28	2.25	2.70	2.49	2.87	
水使用量	10,083	14,439	14,618	14,640	16,666	12,890	12,194	16,573	14,866	15,659	14,517	14,605	171,750
电单价	0.63	0.60	0.62	0.66	0.66	0.67	0.67	0.64	0.65	0.65	0.63	0.54	
电价	53,451	67,934	77,490	76,296	70,739	57,096	53,660	59,890	60,797	65,785	61,921	51,234	756,298

（Y 社データ例）

H 有限责任公司 運転日誌 例（2013.7.15-7.21）

项 目		时 间（2013 年）						
		7.15	7.16	7.17	7.18	7.19	7.20	7.21
管理装置的数据（连续数据）	蒸汽量 （吨/日）	63.8	72.8	76.2	59.8	66.2	30.2	65.0
日志的数据（※每天的数据）	蒸汽量 （吨/日）	63.8	72.8	76.2	59.8	66.2	30.2	65.0
	煤使用量（吨/日）	12.6	14.4	15.1	11.7	13.2	8.0	13.0
	蒸汽压力 （MPa）	0.94	0.97	0.95	0.96	0.95	0.95	0.96
	给水温度 （℃）	20	20	20	20	20	20	20
	排气温度 （℃）	151	155	153	154	155	156	155
其他数据（无在线监控数据）	排气量	6.38m/s						
	排气 NOx 浓度	2013 年 1 月 18 日监测报告：122.7mg/m^3						
	排气 SOx 浓度	2013 年 1 月 18 日监测报告：245.4mg/m^3						

H 有限公司（2012 年）

	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	合计
蒸汽量	3344.234	2473.503	2767.212	1910.94	1968.716	2196.333	2117.609	1949.411	2441.603	1983.507	1777.77	2011.619	26942.457
煤炭单价	948	948	948	948	948	948	948	948	948	948	94	948	
煤炭发热量	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	5000 大卡	
煤炭使用量	657.3	569.24	490.01	380.3	448.45	546.8	498.06	421.4	518.4	435	382.66	427.5	5775.12
煤炭总价	62.31204 万元	53.963952 万元	46.452948 万元	36.05244 万元	42.51306 万元	51.83664 万元	47.216088 万元	39.94872 万元	49.14432 万元	41.238 万元	36.276168 万元	40.527 万元	547.481376 万元
水单价	1.65	1.58	1.65	1.57	1.63	1.65	1.65	1.63	1.65	1.64	1.63	1.63	1.65
水使用量	48,944	37,621	38,165	27,490	38,185	42,600	42,487	38,492	44,974	39,471	38,733	36,386	473,548
电单价	69.7	76.38	72.72	71.77	77.82	95.2	110.32	97.4	87.96	81.45	72.18	71.21	81.66
电价	0.7887	0.8733	0.8203	0.8541	0.8441	0.798	0.7506	0.7432	0.7925	0.7632	0.8253	0.864	0.809775
污水处理费			12,843			12,843			12,843			12,843	
燃烧灰处理费	28,008	29,105	29,350	29,480	29,588	29,678	29,699	29,780	29,760	29,900	30,010	30,105	354,463

（H 社データ例）

４．１　省エネ診断ケーススタディー

2 社より提供された運転日誌データの分析を行い、現行ボイラの平均蒸発量や運転効率等を把握すると共に、ガス焚き貫流ボイラの多缶設置システムへ更新した場合の試算を行なった。

1）　食品製造業 Y社実施例

＜診断結果と更新による試算＞

	省エネ診断結果(現行ボイラ) 改善シュミレーション	**更新による試算**

（ボイラ仕様）

型式	石炭焚き水管ボイラ(火格子式)	ガス焚き小型貫流ボイラ
燃料種	石炭	天然ガス
台数	1 台	7 台
定格蒸発量	25 ton/h	4 ton/h
設備能力	25 ton/h	28 ton/h
最高蒸気圧力	1.6 MPa	2.0 MPa
設計効率	78 %	95 %
付帯設備	節炭器、空気予熱器、脱硫装置	節炭器

（ボイラ運転状況）・・日誌による

蒸気量 (年間)	152,539 ton/year	←
燃料使用量（年間）	25,437 ton/year	11,539,946 m^3N/year
常用蒸気圧力	1.35 MPa	←
給水温度	105 ℃	←

燃料発熱量	5,200 kcal/kg	8,000 kcal/m^{3}N
排ガス NOx 濃度	173 mg/m^3	112 mg/m^3
排ガス SOx 濃度	369 mg/m^3	7 mg/m^3

（分析データ）

平均蒸発量	21,186 kg/h	←
平均運転効率	64.7 %	92.7 %
平均負荷率	85 %	―
エネルギー使用量	553,692 MJ/year	386,450 MJ/year
NOx 排出量	62,137 kg/year	16,256 kg/year
SOx 排出量	132,535 kg/h	1,016 kg/h
CO_2 排出量	52,400 ton/year	21,695 ton/year

- ボイラ及びデータ管理は良好であった。
- 分析は提供された運転日誌の年間データを用いて行なった。
- ボイラは比較的高負荷率で連続運転されており、運転効率の面で条件は良いが、実際の平均効率は 64.7%と、設計効率を 13.3%下回る低い値であった。
- ガス焚き貫流ボイラ 7 台に置き換えた場合、同一条件で運転効率 92.7%が期待される結果となった。
- 石炭焚きボイラのため、現行の設備は NOx、SOx の排出濃度が高い。

2） 飲料製造業 H社実施例

＜診断結果と更新による試算＞

	省エネ診断結果(現行ボイラ) 改善シュミレーション	**更新による試算**

（ボイラ仕様）

型式	石炭焚き水管ボイラ(火格子式)	ガス焚き小型貫流ボイラ
燃料種	石炭	天然ガス
台数	2 台	4 台
定格蒸発量	15 ton/h	2 ton/h
設備能力	30 ton/h	8 ton/h ※
最高蒸気圧力	1.25 MPa	1.0 MPa
設計効率	―	95 %
付帯設備	節炭器、脱硫装置	節炭器

（ボイラ運転状況）・・日誌による

蒸気量 (年間)	27,000 ton/year	←
燃料使用量（年間）	5,000 ton/year	2,112,323 m^{3}N/year
常用蒸気圧力	0.95 MPa	←

給水温度	90 ℃	←
燃料発熱量	5,200 kcal/kg	8,000 kcal/m^3N
排ガス NOx 濃度	123 mg/m^3	68 mg/m^3
排ガス SOx 濃度	245 mg/m^3	9 mg/m^3

（分析データ）

平均蒸発量	3,082 kg/h	←
平均運転効率	59.6 %	91.7 %
平均負荷率	21 %	—
エネルギー使用量	108,836 MJ/year	70,737 MJ/year
NOx 排出量	8,684 kg/year	1,720 kg/year
SOx 排出量	17,297 kg/h	228 kg/h
CO_2 排出量	10,300 ton/year	3,971 ton/year

※更新案の設備容量は平均蒸発量に対し 2 倍の安全率で設定した

■ ボイラ及びデータ管理は良好であった。

■ 分析は提供された運転日誌の年間データを用いて行なった。

■ 使用する蒸気量に対し設備能力が大きく、ボイラの平均負荷率は 21%であった。従って、放熱損失等が大きくなり、平均運転効率は 59.6%と低い値であった。

■ ガス焚き貫流ボイラ 4 台に置き換えた場合、同一条件で運転効率 91.7%が期待される結果となった。

■ Ｙ社同様石炭焚きのため、現行の設備は NOx、SOx の排出濃度が高い。

４．２　ボイラ更新による予想効果

省エネ診断結果をもとに、現行設備を高効率貫流ボイラの多缶設置システムに更新し、合わせて燃料を天然ガスに転換する条件でシュミレーションを行なった結果、以下の様な予想効果が得られた。

これより、大幅な運転効率向上と NOx 他の排出削減が期待され、中国の工業用ボイラの省エネルギーと環境保全に有効である事がわかる。

＜改善案試算による効果＞

項　　目	Ｙ社	Ｈ社
運転効率	64.7%⇒92.7% （28 point 改善）	59.6%⇒91.7% （32.1 point 改善）
エネルギー使用量	30 % 削減	35 % 削減
NOx 排出量	74 % 削減	80 % 削減
SOx 排出量	99 % 削減	99 % 削減
CO_2 排出量	59 % 削減	61 % 削減

４．３　省エネ診断及びシステム導入の課題

- ■ ボイラ設備の現状把握（診断）を行なうためには、NOx 測定も含めてボイラの運転記録（日誌データ）を確実に採ることが重要である。
- ■ 蒸気負荷変動まで含めた分析と改善を行なうためには、季節的な蒸気使用量の変化や、蒸気量の日間変動も含めたより詳細な日誌データの記録、或いは負荷分析を行なう必要が有る。
- ■ 貫流ボイラの多缶設置システム導入に際しては、天然ガスへの燃料転換によるランニングコスト（燃料費）増加が導入の障壁となる。従って、省エネと環境保全を進めるためには、補助制度等普及のための有効な施策が求められる。

５．中国でのボイラ効率向上の実施例

小型貫流ボイラの多缶設置システムによる、ボイラ設備の効率向上と環境改善の実施例を以下に示す。(燃料転換を含む)

１）醸造メーカの実施例（燃料：石炭⇒天然ガス）

	改善前	改善後	
設備全容			
ボイラ型式	炉筒煙管ボイラ	小型貫流ボイラ	
ボイラ容量	10 ton/h	2 ton/h	
ボイラ台数	3 台	12 台	
燃料	石炭	天然ガス	
運転効率	72 %	93 %	(29%改善)
燃料費削減率	- ※		
CO_2	26,888 ton/年	9,826 ton/年	(63%削減)
SOx	43,184 kg/年	594 kg/年	(99%削減)
NOx	43,184 kg/年	7,787 kg/年	(82%削減)

※ 石炭焚きボイラは燃料費以外の費用割合が大きいため省略した。

2）ホテルの実施例（燃料：柴油⇒天然ガス）

	改善前	改善後	
設備全容			
ボイラ型式	炉筒煙管ボイラ	小型貫流ボイラ	
ボイラ容量	7 ton/h	2 ton/h	
ボイラ台数	3 台	3 台	
燃料	柴油	天然ガス	
運転効率	82.2 %	91.2 %	(11%改善)
燃料費削減率	55 %		
CO_2	3,355 ton/年	2,145 ton/年	(36%削減)
SOx	4,705 kg/年	56 kg/年	(99%削減)
NOx	6,274 kg/年	1,700 kg/年	(73%削減)

3）製造業の実施例　（燃料：柴油⇒柴油）

	改善前	改善後	
設備全容			
ボイラ型式	炉筒煙管ボイラ	小型貫流ボイラ	
ボイラ容量	6 ton/h	2 ton/h	
ボイラ台数	2 台	6 台	
燃料	柴油	柴油	
運転効率	85.0 %	92.5 %	(9%改善)
燃料費削減率	9 %		
CO_2	7,438 ton/年	6,838 ton/年	(8%削減)
SOx	9,852 kg/年	9,057 kg/年	(8%削減)
NOx	18,077 kg/年	7,353 kg/年	(59%削減)

注記

1. 汚染物質の排出量は、上海市「ボイラ大気汚染物排出基準」による排出基準値を用いて算出した。
2. 改善前後の設備稼働状況は加味されていない。

以上の実施例からもわかるように、省エネ診断を行い適切な設備改善を実施することにより、ボイラの運転効率は確実に向上することがわかる。

とりわけ工業用の中小型石炭焚きボイラは、一般的に他の燃料を使用するボイラと比べて運転効率が低いとされているので、より大きな効果が期待される。

また、天然ガスへの燃料転換と合わせて設備改善を行えば、NOx を始めとした環境汚染物質の大幅な削減が期待され、環境改善に資するものである。

６．日本の工業用ボイラの低 NOx 技術

工業用ガス燃料ボイラの低 NOx 化技術のなかで、ボイラ構造と燃焼の最適化による低 NOx 化技術を紹介する。

（ノンファーネス缶体と大型予混合バーナ技術）

一般的にボイラの小型化、高出力化に伴い燃焼室容積に対する燃焼熱発生量（燃焼室熱負荷）が増大し、燃焼室内火炎温度が上昇することでサーマル NOx が増加する。

本技術は、燃焼室が無い角型ノンファーネス缶体に大型予混合バーナを組み合わせ、水管群空間で燃焼反応と伝熱作用を同時に進行させるものである(図 9)。

これにより、燃焼火炎温度が低下し、サーマル NOx の発生を低減することが出来る。

更に、バーナのガスとエアの混合を改良し(図 10)、均一な燃焼を行う技術と合わせて、NOx 値を大幅に削減することが可能となる。

以上の技術により、日本では天然ガス燃焼で NOx 値 25ppm 以下（O_2＝0%換算値）と言う低 NOx を実現したボイラが実用化されている。

これは中国の「鍋炉大気汚染物排放標準 GB13271-2001」による N0x 値 400mg/m3（195ppm）以下（O_2＝3.5%換算値）は勿論、最も厳しいとされる北京市の基準値 150mg/m3（73ppm）以下（O_2＝3.5%換算値）をも大幅にクリアーする性能である。

依然石炭燃焼ボイラが多く、汚染物質排出による大気汚染が深刻になりつつある状況では、燃料転換と共にこのような高度な環境対応技術の導入が有効であると考えられる。

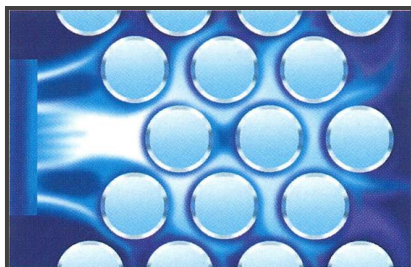



図 9 ノンファーネスボイラの燃焼イメージ

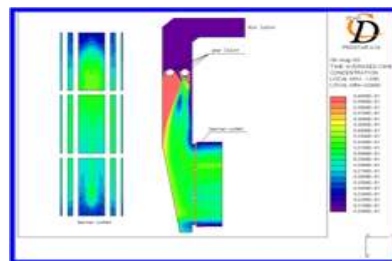



図 10 ミキシング解析例

4.4 NOx モニタリングの原理と中国でのモニタリング技術導入事例

株式会社堀場製作所

１．火力発電所での固定発生源排ガス連続計測システム（CEMS）の応用事例

日本における石炭火力発電所は、殆どが輸入石炭に依存し低コストであるが、硫黄分を含み多くのばいじんを発生するので、多くの環境保全対策がなされている。発電プラントに付属する環境対策設備として、脱硝装置（De-NOx　Device）、電気集塵機（Electric　Precipitator，ＥＰ）脱硫装置（De-SOx　Device）および煙突などで構成される。また、多くの制御用又は監視用排ガス分析装置が設置される。ボイラー出口では燃焼管理用酸素センサおよび一酸化炭素濃度計が設置され、煙突入口では環境規制監視用排ガス連続計測システム（CEMS）が設置される。

火力発電所煙突入口では、排ガス中多成分ガス計測装置、ダスト濃度計、流量計及びテレメータなどによる CEMS を構成する。図１は、排ガス連続計測システム（CEMS）の例を示す。

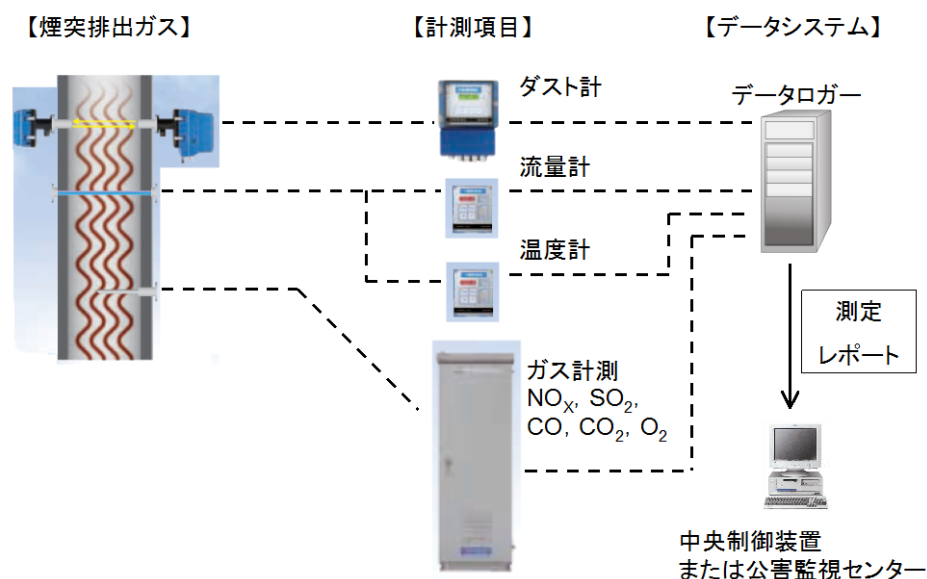



図１　排ガス連続計測システム（CEMS）の例

非発散型赤外線吸収法や化学発光法原理で NOx 測定する場合には、排ガス中の NO_2 はコンバータで NO に還元され測定する。高濃度の NO_2 を対応する為に、大型 NOx コンバータが必要となる。

高ダストの排ガスをサンプリングする対策について、ブローバック用サンプリングプローブ及びブローバックパネルを使用する必要がある。

SO_3 ミストキャッチャを採用すれば、配管閉塞などのトラブルを防ぐことができる。SO_2 計の

リークアンモニアによる損失を低減する NH_3 スクラバを用意する。

図 2 は、中国山東省に火力発電所水平煙道で CEMS のサンプリングスポットを示している。

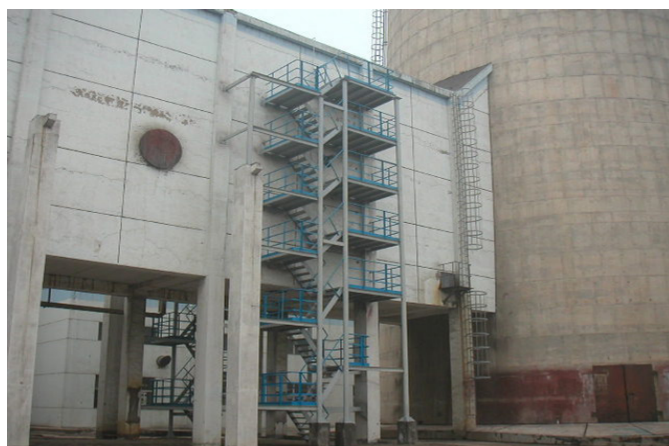



図 2　中国某火力発電所水平煙道で CEMS のサンプリングスポット

今まで、中国では重要固定汚染源で数多く CEMS の設置によって、大気汚染物質（SO_2, NOx、ダストなど）の排出監視に大きく貢献した。特に非分散赤外線吸収方式のガス分析計が半分以上採用されていて、その信頼性の高さ、校正及び維持管理の便利さなどのメリットが現場で証明され、活躍している。

２．脱硝設備出口のリーク NH_3 監視モニタ

火力発電所選択性触媒還元式（Selective Catalytic Reduction, SCR）脱硝設備出口のリーク NH_3 監視モニタの応用について紹介する。

本装置は、NH_3 注入脱硝装置（SCR）の出口におけるリーク NH_3 を検出するために使用する。

排ガス条件により、直接法および間接法がある。微量 NH_3 濃度の検出は、触媒を用いる間接法が実用化されている。この方法は微量の NH_3 を触媒によって他の物質に変化させたときの NOx 濃度の変化量を検出して、NH_3 濃度として計測する方法である。一方、直接計測する方法も検討されている。

［間接測定法］

脱硝設備出口排ガスは、一般に多量の水分を含み酸性ガス雰囲気になっており微量の NH_3 は SO_3、SO_2 および NO_2 などの酸性ガスと容易に中和反応を起こして、アンモニウム塩を生成して正確な NH_3 濃度の測定ができない。これの対策として、煙道内に高温度に加熱した NH_3 変換コンバータユニットをプローブ先端部に設置して NH_3 を触媒反応により他の物質に変換させることで前後の NH_3 と等モル反応で変化した NOx 濃度から NH_3 濃度を計測する方法である。

［還元型および酸化型測定方式の測定原理］

還元または酸化触媒を用いて減少又は増加した NOx 量を差量法により測定して NH_3 濃度として計測する方法で、NH_3 ガスは排ガス成分と反応し易くサンプリングができないので、採取点部に触媒カラムを収納した反応器を煙道内に挿入して、触媒カラムラインと無触媒ラインの両ラインについて等流流量吸引サンプリングを行い､各ラインに設置した NOx 濃度計信号から演算を行う。また、1 台の検出器を用いた測定セルに交互導入して両ラインのＮOx 濃度差を信号として取出す方法はリアルタイム信号が得られ、かつ高感度計測が可能である。いずれの方法も直接法の問題点を解決し、長期の安定性に優れている。

触媒管部は煙道内に近接して設置しており､試料ガス中微量の NH_3 濃度は触媒管に流入するまで、殆ど吸着や化学反応により変化しないので正確な NH_3 測定が可能である。

［特徴］

還元触媒方式（触媒温度約 350 ℃）は、石炭や重油燃焼ボイラーの脱硝装置のリーク NH_3 監視に用いる。還元型触媒を用いてアンモニアと窒素酸化物の脱硝反応により、触媒を通過したラインの窒素酸化物濃度と触媒を通過しないラインの窒素酸化物濃度を測定し、その差量からアンモニア濃度を得る方式である。

［2 段クロスモジュレーション方式による高感度計測］

触媒ラインと非触媒ラインイの NOx 濃度差が NH_3 濃度であるから、試料ガスを煙道内から同じプローブ管から吸引し、一方は NH_3 触媒ラインを他方は触媒を用いないラインをいずれも同じ流量で吸引、測定することが原則である。NH_3 触媒ラインおよび触媒なしラインの両ラインの流量および流路容積の相違は指示誤差の原因になりやすく、また分析計を 2 台で同時計測する場合はいずれも高感度計測を行なっており、わずかの指示ドリフトや器差による計測誤差が大きくなる。また、両ラインの多少の応答遅れや NOx 濃度の急な変化が発生すると両ラインの差量誤差が大きくなつので、1 台の検出器を用いたクロスモジュレーション方式による方法が有効であることが判った。また、大気比較ガスラインを追加した 2 段クロスモジュレーション方式を採用することで、1 台の分析計で NH_3 および NOx の同時測定を行う。

図 3 は､NH_3 および NOx が同時計測を行う 2 段クロスフローモジュレーションのフローシステムを示す。

また、図 4 は(株)堀場製作所の中国河北省の火力発電所脱硝設備出口のリーク NH_3 監視モニタを示す。

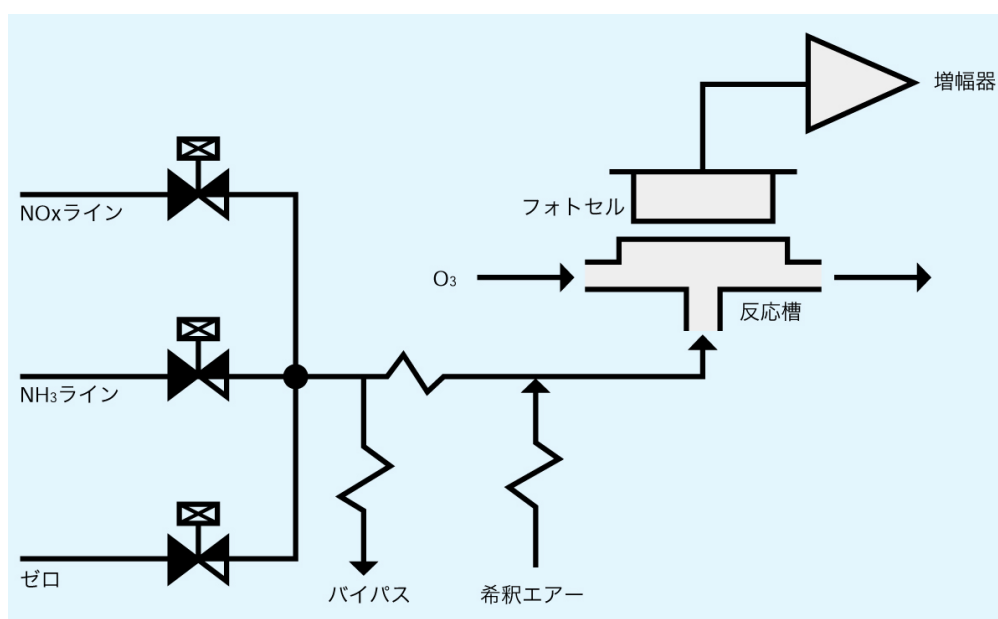



図 3　NH_3 及び NOx を同時計測フローシステム

図 4　中国某火力発電所脱硝設備出口のリーク NH_3 監視モニタ

高感度の NH_3 連続計測方式として、高い信頼性を持っている。さらに CEMS と同じ非分散赤外線吸収方式のガス分析計が採用されているので、維持管理が便利である。過量コスト削減及び高い濃度の NH_3 による塩類発生を防止するために、適量の NH_3 導入を維持する役割を果たしている。

３．CEMS の計測データに対する検査

CEMS 計測データの品質保証･品質管理（QA/QC）として、CEMS 設置の後にサンプリング位置、設置状況や計測データの正確さなどに対して、検収作業が必要である。さらに、CEMS 日常計測の期間に、定期的なチェックも必要である。CEMS ガス分析計の NO_x、SO_2、CO、CO_2 及び O_2 計測のチェックには、このガス分析計と同等な感度や正確さを持つ計測方法が必要であり、一般的にポータブルガス分析計がよく利用されている。

現在よく利用されているポータブルガス分析計の計測原理は、主に光学式と定電位電解法が主流である。特に光学式ポータブルガス分析計は CEMS ガス分析計とは同じ計測原理である。NO_x 計測は、高感度な化学発光法または非分散型赤外線吸収法が利用されていて、一般的に SO_2、CO、CO_2 を計測する為に非分散型赤外線吸収法が利用されている。O_2 の計測は、磁気ダンベル式またジルコニア式がよく利用されている。光学式ポータブル分析計のメリットは、感度、正確さや安定性がよく、サンプルガス中の干渉成分に強く、メンテナンス費用が低いなどの特性を持っている。定電位電解法方式の計測機器と比較して、計測データのドリフトが安定しているので、特に長時間の計測に適している。また検出器の寿命が長く、10 年以上も使える。定電位電解法ポータブルガス分析機器のメリットは、低価格、コンパクトである。但し、光学式の CEMS ガス分析計をチェックするには、感度、正確さ及びドリフトなどの特性が CEMS ガス分析計より低いので、標準機としての使用には適さない。

また CEMS ガス分析計の比較テストを行う時に、特にサンプルガスの湿度が高い場合や計測時間が長い場合には、電子クーラーユニットを用いて、サンプルガスの除湿が必要である。図５は、(株)堀場製作所の光学式ポータブルガス分析計（HORIBA PG-350）の写真である。

図 5　光学式ポータブルガス分析計の一例

公定法として信頼性が高い計測原理を採用しているので、光学式ポータブルガス分析計は CEMS の正しい計測のために使用される。重要ツールとして CEMS のガス計測データの QA/QC に貢献できる。特に脱硫、脱硝の後に、低い濃度の SO_2 や NOx の計測に適用している。

４．計測データの運用とシステム機器

日本における計測データの運用の一例を紹介する。

工場内固定発生源の排ガス計測値は濃度出力信号として中央管理室のデータ処理装置に入力され、データ記録、統計処理、帳票作成、トレンドデータ表示などに処理され保管される。
これらの環境データは、社内環境設備の安定動作の記録、性能や効率把握、他の設備機器データとの関連をチェック、環境規制値との整合性の判断などを行なう。また、自治体へ監視データの報告義務、周辺地域と締結した公害防止協定によるデータの開示などに利用する。
発生源設備からの計測データおよび関連データの流れを示したもので、工場内中央管理室のデータ処理装置で利用目的に応じたフォーマットに整理、加工などの情報処理が行なわれ対外的用途に伝送される。図 6 は排ガス計測データの流れと運用例を示す。

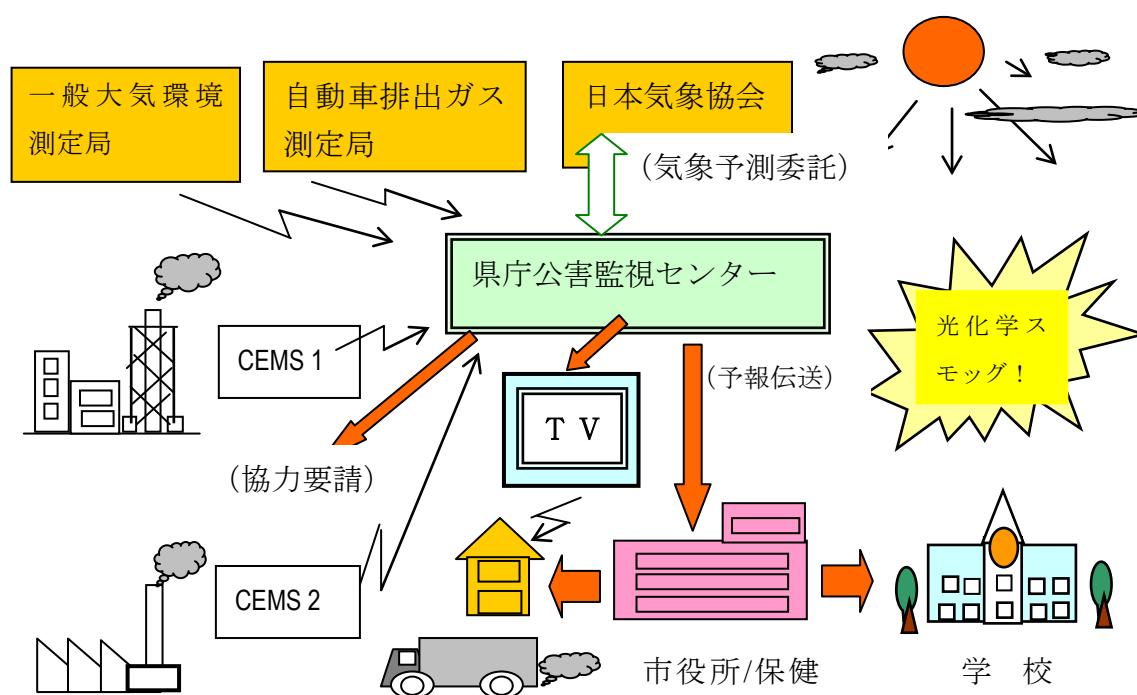



図 6　排ガス計測データの流れと運用

参考文献

1．環境自動連続監測技術、化学工業出版社、2008 年(中国語)

2．Engineering technical specification of flue gas selective catalytic reduction denitration for thermal power plant, HJ562-2010, Ministry of Environment al Protection of People's Republic of China, 2010(中国語)

4.5光触媒技術を活用した大気中 NOx の削減事例

TOTO 株式会社

１．光触媒塗料「ハイドロテクトカラーコートＥＣＯ－ＥＸ（TOTO)」によるＮＯｘ削減事例

光触媒技術は、固定発生源の窒素酸化物（ＮＯｘ）対策のように明確に窒素酸化物の排出削減量をモニタリングすることは難しいものの、ＮＯｘを浄化し削減することは日本国内や欧州で広く認められている。さらに、光触媒はもうひとつの汚染ガスである硫黄酸化物（ＳＯｘ）も浄化し削減する※ことができる。

このように、光触媒を応用することで、広く空気環境の改善に繋がると考えられる※※。

※ISO22197-1 に準拠し、試験ガスにSO_2を用いて変えて評価した結果、ＳＯｘ除去量は 1.1μmol であった。

評価サンプル：ハイドロテクトカラーコート ECO-EX 塗板

評価機関：財団法人　化学物質評価研究機構

※※近年の観測でＰＭ２．５などの微小粒子状物質の二次粒子について、SO_4^{2-}やNO_3^-などＳＯｘやＮＯｘの酸化物が構成成分であることが報告されている(1)(2)。

また、光触媒を応用した空気浄化には次のような特徴・メリットがある。

１）化石燃料由来のエネルギーを利用した方法とは異なり、地上に降り注ぐ太陽光や雨といった自然エネルギーを有効に利用した環境にやさしい浄化方法である。

２）特別な装置を準備する必要がなく、通常の塗料や外壁材と置き換えて利用することで、その後は永続的に空気を浄化する。

ことをあげることができる。

今回、光触媒を応用した塗料「ハイドロテクトカラーコートＥＣＯ－ＥＸ（メーカー：TOTO)」によるＮＯｘ削減について、武漢市及び日本国内の事例を紹介する。

１－１．武漢市環境保護科学研究院・別院での応用事例

ＮＯｘ（窒素酸化物）浄化能力を有する光触媒塗料　ハイドロテクトカラーコート ＥＣＯ－ＥＸ（TOTO）と一般塗料を塗り分けた壁面を準備した。この壁面近傍の濃度を測定し、光触媒塗料のＮＯｘ浄化を確認した。さらに壁面の硝酸イオンを回収しＮＯｘ浄化効果を確認した。

実施例（１）武漢市環境保護科学研究院・別院

①　ＮＯｘ濃度測定

測定日　　：2012 年 12 月 11 日、12 日、18、19 日

測定環境　：　天候）曇り時々晴れ　、気温）4 ℃ ～9 ℃　、紫外線強度）30~100μW/㎠

測定方法：　NOx 濃度を直接測定

測定器・・化学発光式窒素酸化物濃度測定器　APNA-370（堀場製作所）

測定場所：武漢市環境保護科学研究院・別館の壁面付近

図１．測定対象壁（2012 年 7 月中旬　施工）

（武漢市環境保護科学研究院・別館）

光触媒塗料：ハイドロテクトカラーコート

ＥＣＯ－ＥＸ（TOTO）

図２．サンプリング ～ 壁面近傍（吸気口と壁面の距離 約 1mm）の空気をサンプリング

光触媒塗料「ハイドロテクトカラーコート ＥＣＯ－ＥＸ（TOTO）」と一般塗料の壁面近傍のＮＯｘ濃度を同時に測定した。一般塗料はＮＯｘ浄化機能を有していないため、一般塗料壁近傍の空気濃度と光触媒塗料「ハイドロテクトカラーコート　ＥＣＯ－ＥＸ（TOTO）」の壁近傍の空気濃度を測定することで、両者の差から光触媒塗料のＮＯｘ浄化の効果を確認できる。

図３．窒素酸化物濃度測定装置 APNA-370（堀場製作所）

測定結果

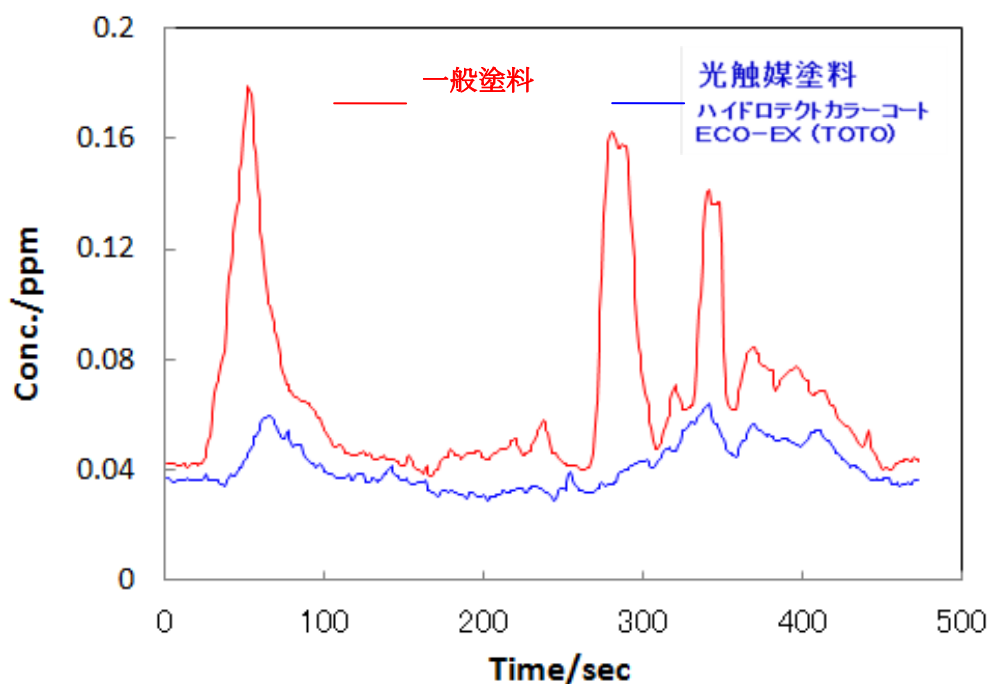



図４．壁面近傍のＮＯｘ濃度（測定日：2012.12.12）

図４より、ハイドロテクトカラーコートＥＣＯ－ＥＸ（青ライン）の濃度は一般塗料（赤ライン）に比較して低い濃度となった。図４で最大７５％、測定値平均で２５％のＮＯｘ削減効果であった。この結果から、光触媒反応により空気が浄化されていることが確認できた。図４のＮＯｘ濃度はNO_2とＮＯ濃度の和であるが、これらNO_2とＮＯの濃度推移を図５および図６に示した。この２つの図から、NO_2濃度に対するＮＯ濃度の比を求めると約３０～６０％で推移している。このことから、図４でみられる急激なＮＯｘ濃度の上昇について考えると、高濃度の空気塊について、壁付近で発生した自動車排気ガスなどが原因ではなく（排出源から排出された直後

のＮＯｘはＮＯが主成分であるため、図５と図６の値は逆転すると考えられる）、比較的遠方の排出源で排出され、サンプリング場所に到達する間にNO_2への自然酸化が進んだ空気塊であると考えられる。高濃度のＮＯｘ含む空気塊が風向などが原因で間隔をおいて順次流れてきている状態であると考えられる。

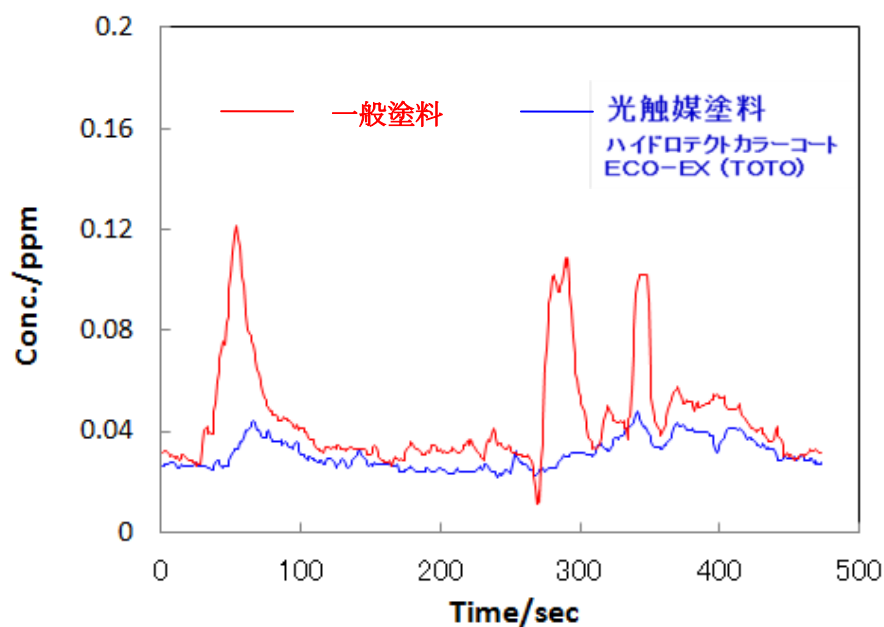



図５．壁面近傍のNO_2濃度

（図４　ＮＯｘ濃度中のNO_2濃度、測定日：2012.12.12）

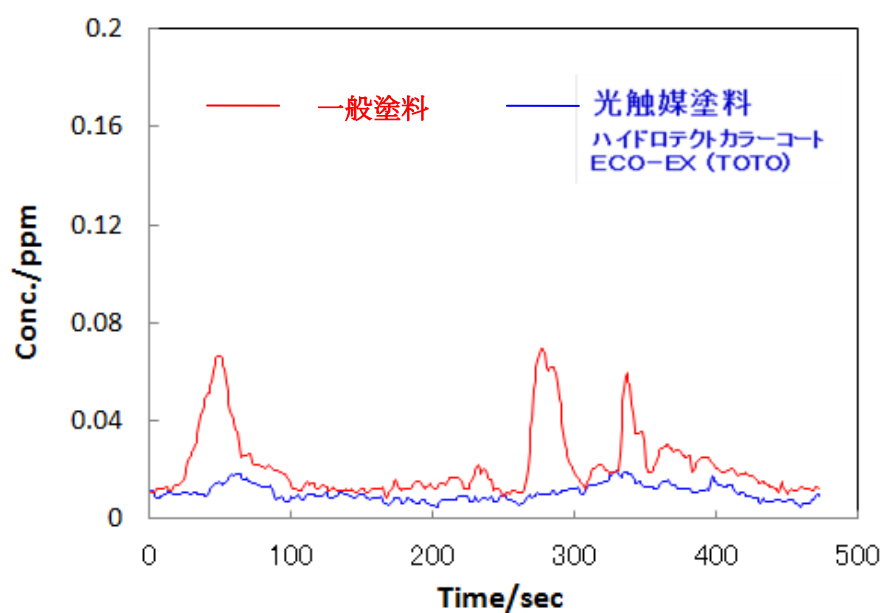



図６．壁面近傍のＮＯ濃度

（図４　ＮＯｘ濃度中のＮＯ濃度、測定日：2012.12.12）

② 硝酸イオンの回収及び定量

前記ＮＯｘ濃度測定を実施した壁面にてＮＯｘ浄化で蓄積した硝酸イオンを定量した。

測定日 ：2012 年 12 月 11~12 日、18~19 日

測定環境 ： 天候）曇り時々晴れ 、気温）4 ℃ ~9 ℃ 、紫外線強度）30~100μW/㎠

測定方法 ：硝酸イオン採取により浄化 NO x 量を算出

1) 水洗浄後２４時間曝露後に蒸留水に浸した不織布で壁を摺動し、硝酸イオンを回収する。
   回収部位：武漢市環境保護科学研究院・別館の壁面、回収面積２５㎠
2) 硝酸イオン濃度測定器 RQ flex（MERCK 社）にて、回収液の硝酸イオン濃度を定量。

測定結果

表１ 硝酸イオン定量結果

	回収液濃度 (mg/l)	1 ㎡あたりの硝酸量 (mg/㎡/day)	(m mol/㎡/day)
(1) 光触媒塗装部 (2012.12.12 測定)	17	6.8	0.11
一般塗料塗装部 (2012.12.12 測定)	未検出	―	―
(2) 光触媒塗装部 (2012.12.19 測定)	22	8.8	0.14
一般塗料塗装部 (2012.12.19 測定)	未検出	―	―

表１に硝酸イオンの定量結果を示した。硝酸イオンはＮＯｘガスが浄化され壁面に残ったものである。ＮＯｘ（ＮＯやＮＯ$_2$）１分子が浄化され硝酸イオン１分子が壁面に残ると考えられることから、この表１より光触媒塗装部ではＮＯｘが浄化されていることがわかる。なお、硝酸イオンは空気中への放散が考えられ、浄化の結果生成した硝酸イオン全量が回収できていない可能性がある。したがって、ここで測定した硝酸イオンは浄化の結果としては最低値であると考えられる。

【参考】ＮＯｘ浄化量※※※の算出。

前述したように浄化されたＮＯｘと生成した硝酸イオンは１対１の関係であり、表１の硝酸の mol 数と浄化されたＮＯｘの mol 数は同じと考えられる。ここで、ＮＯｘの mol 数からＮＯｘのガス濃度に置き換えるために、１㎥の空気中にＮＯｘが分散した場合を考える。
濃度単位を ppm として、以下の関係式が導き出せる。

ＮＯｘ浄化量（ppm･㎥/㎡/day） ＝ ＮＯｘ量（mol//㎡/day）／１㎥の空気量（mol/㎥）
＝ ＮＯｘ量（mol//㎡/day）／44.64（mol/㎥）
・・・・ 式（Ａ）

この式（Ａ）と表１の結果から、ＮＯｘ濃度と空気の積で表すＮＯｘ浄化量が算出された。

(1) 光触媒塗装部 (2012.12.12 測定)では、浄化量　2450 ppb・㎥/㎡/day

(2) 光触媒塗装部 (2012.12.19 測定)では、浄化量　3170 ppb・㎥/㎡/day

※※※ＮＯｘ浄化量について

（例）前記した実施例（１）武漢市環境保護科学研究院・別院の結果を用いて考えると、

・武漢測定時の平均的なＮＯｘガス濃度 50ppb

光触媒塗料ハイドロテクトカラーコート ECO-EX による浄化時の濃度 40ppb（25%浄化）

・浄化量 2450 ppb・㎥/㎡/day

上記のようにＮＯｘ濃度が 10ppb 減少した空気の量は､以下のように求めることができる。

2540（ppb・㎥/㎡/day）／10（ppb）＝ 254（㎥/㎡/day）

１㎡の光触媒塗装面で１日当たりに、245 ㎥の空気のＮＯｘ濃度を 10ppb 削減する。

１－２．NOx 浄化測定方法及び日本での測定実施結果例

光触媒による窒素酸化物の浄化については実験室での評価方法として ISO22197-1 があるが､オンサイトでの評価については、前述した壁面より硝酸イオンを採取し測定する方法が知られている。日本国内数か所で光触媒を用いた浄化事例を紹介する。

硝酸イオン採取方法

ハイドロテクト塗料は自動車の排ガスに含まれる NOx を塗膜表面で捕え、安全な硝酸イオンに変化さる。この塗膜表面に付着している硝酸イオン量を測定することにより NOx 除去量が分かる。本測定方法では、以下の 1)～3)に示す採取手順に従い、一定期間中にハイドロテクト塗料表面に捕えられた硝酸イオンを採取し、測定する。

1) 測定箇所を水道水で洗浄した（写真 1）後、仕上げ洗浄として蒸留水で洗浄。（写真 2）

2) 24 時間経過後に純水を含ませた石英ウールをピンセットで挟み、採取面に付着した硝酸イオンを石英ウールにて擦るように採取する。（写真 3）

3) 硝酸イオンを採取した石英ウールを採取容器に保存する。

写真 1

写真 2

写真 3

硝酸イオン濃度分析

次の 1)～2)に示す手順に従い、採取水中の硝酸イオン濃度の分析定量を行う。

1)採取容器に純水を加え、石英ウールに付着した硝酸イオンを純水中に溶出させ回収する。

2)純水中に溶出した硝酸イオンをイオンクロマトグラフィー法により定量分析する。

実施例（2）『某日系大手自動車会社』 様　立体駐車場棟

１．測定日時

2008 年 7 月 26 日（土）9：00～2008 年 7 月 27 日（日）10：00

２．測定環境

天候　　　　　：晴れ

最高気温　　　：33.4℃

大気中 NOx 濃度：40ppb

３．測定結果

<表 2 試験箇所での NOx 除去量 (1000 ㎡あたり)

南	乗用車約 22 台分/日
西	乗用車約 18 台分/日
北	乗用車約 10 台分/日

実施例（3）『某日系大手企業』様　トラックターミナル

１．測定日時

2008 年 11 月 13 日（木）10：00　～ 2008 年 11 月 14 日（金）13：30

２．測定環境

天候　　　　　：晴れ

最高気温　　　：21.1℃

大気中 NOx 濃度：27ppb

３．測定結果

<表 3> 試験箇所での NOx 除去量 (1000 ㎡あたり)

東	乗用車約 4 台分/日
西	乗用車約 5 台分/日

【乗用車への換算】

車種：乗用車（ガソリン）、型式：DBA の排出係数(0.0125)で、自家用車の 1 日の平均走行距離 29.0km 走行した場合の NOx 排出量より算出。

今回、機械的な装置による窒素酸化物の浄化ではなく、光触媒塗料による窒素酸化物の浄化方法を紹介した。前述したように光触媒技術は自然エネルギーを利用した環境にやさしい浄化技術である。今回の事例紹介は光ハイドロテクトカラーコートＥＣＯ－ＥＸの事例であるがＴＯＴＯでは同等の浄化性能を有するハイドロテクトカラーコートＥＣＯ－ＳＰという製品も展開しており、合わせてＮＯｘ浄化対策としてご検討いただければ幸いである。

<u>中国での『ハイドロテクトカラーコート（光触媒塗料)』 の主な採用物件</u>

1

２．環境浄化技術「ハイドロテクト」を応用した地球環境への貢献

２－１．　ハイドロテクトとは

ハイドロテクトとはTOTO独自の光触媒を応用した技術で、自然エネルギー（太陽光と雨）を利用し、環境浄化に貢献する技術である。

ハイドロテクトを応用した塗料などの表面に太陽光に含まれる紫外線があたると、光触媒は紫外線のエネルギーを利用して、空気中の酸素や水と反応し活性酸素が発生する。この活性酸素は強い酸化分解力を有し、汚れ（有機物）を分解することができる（図７）。この活性酸素は汚染ガスであるNOxも酸化して浄化することができる。また、ハイドロテクト応用商品に紫外線があ

たると分解反応以外にも、表面が水になじみやすくなる超親水性という現象が起こる。(図８)。これらの作用を応用し、空気浄化、防汚（セルフクリーニング)、などの効果を発揮する製品を開発している。

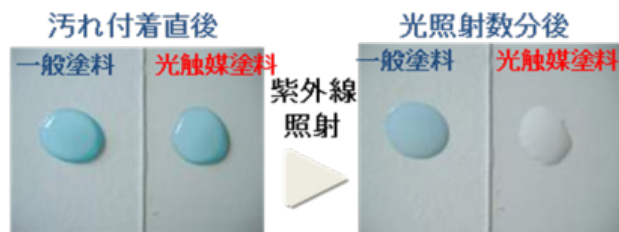



図７．　ハイドロテクトの酸化・分解作用　　　　図８．　ハイドロテクトの親水作用

２－２．　環境に貢献するハイドロテクト

ハイドロテクトは、以下の効果を発揮し地球環境に貢献する。

・　森林破壊ひいては光合成によるCO_2削減へ悪影響を与える酸性雨、及び呼吸器障害などを引き起こす光化学オキシダントの発生要因物質である大気中の NOx ガスを酸化･浄化する空気浄化効果※

建築外装、道路資材などの美観維持・清掃負荷を低減するセルフクリーニング効果

従来の商品（建材や道路資材など）では上記 NOx ガスの浄化はできない。またセルフクリーニング効果も弱く外壁の洗浄など水やエネルギーを使用しCO_2の発生につながる。一方、ハイドロテクト応用商品を利用すると、空気を浄化し地球環境に貢献することができ、お客様にとってもグリーン購入に繋がると言える。

※ハイドロテクト塗料の場合、JIS R 1701-1 に基づいた試験の結果、1.35μ mol の窒素酸化物浄化能力を示す。

２－３．　ハイドロテクト塗料について

上述したセルフクリーニング性能と空気浄化性能の 2 つの性能を有するハイドロテクト塗料を紹介する。

外装汚れの原因は、主に親水性の土・砂などの無機微粒子の塵埃と、工場の排煙や自動車の排気ガスを原因とする主に撥水性の有機物汚れです。ハイドロテクト塗料は、分解性と親水性の両方の機能によって優れた防汚性を発揮する。すなわち、親水性により表面の導電性が向上するため、帯電防止効果を発現し、無機微粒子の塵埃がつきにくくなる。また、光触媒の有機物分解作用によって外壁に付着した有機物汚れを徐々に分解、または、付着力を弱める効果を発揮する。さらに、表面が親水化されているため、降雨時には雨水が外壁表面に広がって、汚れの下にまで入り込むことで汚れを浮かせて洗い流すことが可能である。自然エネルギーである太陽の光と雨を使ったセルフクリーニングを実現している。

図９．ハイドロテクト塗料と非光触媒塗料の曝露実験（屋外暴露、期間：１年）

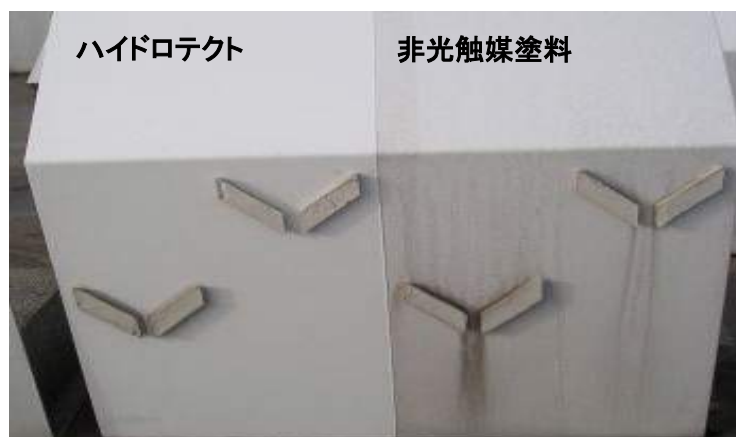



図１０．シリコーンシーリングを打設した状態での曝露実験（屋外暴露、期間：１年）

またハイドロテクト塗料は、大気に含まれる NOx などの環境汚染物質を酸化して、硝酸イオンの形で表面に付着させ、大気中から除去する効果を持有す。表面に付着した硝酸イオンの大部分は、空気中のアンモニアなどの塩基性化合物と反応し硝酸アンモニウムなどに中和され、雨と一緒に流されて地中にしみ込む。

３．光触媒の原理

光触媒とは、光（紫外線）のエネルギーを使って、自らは何の変化もすることなく化学反応により周りのものを変える働きをもつ触媒物質を指す総称で、酸化チタン（TiO2）は代表的な光触媒である。植物の光合成を促す葉緑素（クロロフィル）も自然界に存在する光触媒の一つである。

光触媒を活用した大気中の窒素酸化物削減手法とは具体的には次のような原理になっている。まず光触媒を含む塗料を壁面などに塗って表面に光触媒層を形成する。その壁面などに光が当たると、光（紫外線）エネルギーにより化学反応が起こって壁面などの表面（光触媒層）に活性酵

素が発生する。この活性酵素の強い酸化・分解能力により大気中の窒素酸化物、硫黄酸化物や有機物などを酸化・分解させる（図１１参照)。窒素酸化物の場合は酸化・分解されて硝酸に変化する。また、光触媒の酸化チタンは強い親水性があり、壁面などに雨が当たるとこの親水作用により容易に表面に付着した汚れや汚染物質を洗い流す作用を発揮する（図１２参照)。

1. 光触媒である酸化チタンに光があたります。
2. e^-（電子）と h^+（正孔）が生じます。
3. 空気中の O_2 と e^- が、H_2O が h^+ とそれぞれ反応を起こします。
4. 酸化チタン表面に O_2^-（スーパーオキサイドイオン）、-OH（水酸ラジカル）という分解力を持つ、２種の活性酸素を発生させます。

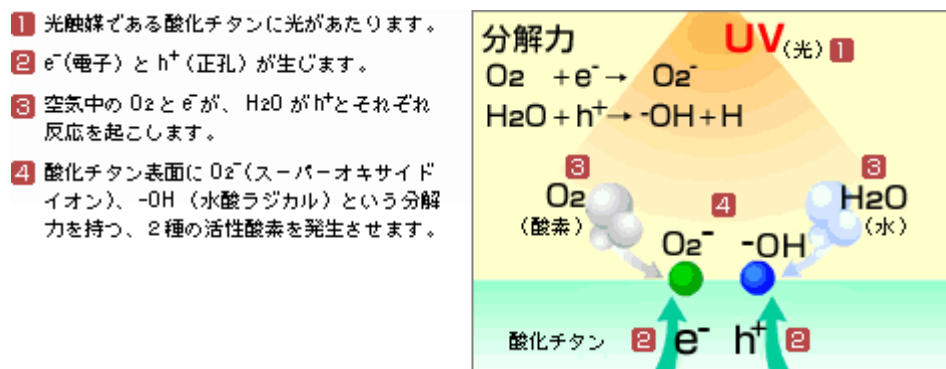



図１１．光触媒による酸化・分解の原理（出典：光触媒工業会資料）

1. 光触媒である酸化チタンに光があたります。
2. 酸化チタンを構成している O（酸素）のうちのひとつと、空気中の H_2O が反応を起こす。
3. O と H_2O が反応した結果、酸化チタン表面に、水とのなじみが非常によい -OH（親水基）ができる。

図１２．光触媒による親水性効果の原理（出典：光触媒工業会資料）

空気浄化機能（窒素酸化物）の性能判定基準

2009.07.30

光触媒工業会

標準化委員会

光触媒工業会に所属する会員（以下会員）は、屋外で使用される空気浄化機能（窒素酸化物）を表示した光触媒製品（以下製品という）を販売するにあたり、所定の試験機関にて JIS 試験を実施するとともに性能判定基準を満足しなければならない。

併せて、会員は効果の持続性及び安全性に関するデータを取得し、開示できる状況を維持しなければならない。

(1) 空気浄化機能（窒素酸化物）試験法

空気浄化機能（窒素酸化物）のデータを取得するにあたり、以下の試験法にて実施すること。

なお、試験実施機関は、当事者間の同意においてでも試験内容を一切変更してはならない。

JIS R 1701-1	ファインセラミックス－光触媒材料の空気浄化性能試験方法－ 第 1 部:窒素酸化物の除去性能

(2) 性能評価試験機関

JIS 試験を実施できる機関は、NITE 技能試験を経て、JNLA に登録された機関とする。

但し、光触媒工業会標準化委員会が推奨した試験機関を JIS 評価試験が実施可能な機関とすることができる。

(3) 性能判定基準

会員は、製品の販売時において下記の初期性能を満足しなければならない。

JIS R 1701-1	窒素酸化物除去性能が 0.50μmol 以上 （ただし、試験用ガス流量を 1.5L/min、試験片枚数を 2 枚とした条件で測定することを可とする）

(4) 効果の持続性

効果持続性に関するデータ（促進試験、曝露試験）を取得し、消費者等へ開示できる状況を維持すること。会員が実施した促進試験に、JIS 試験を実施し、性能判定基準を満足すること。

(5) 安全性

製品認証を受けるためには、製品を使用した安全性試験、または、構成原料の MSDS などから安全性を評価し、下記の安全性基準を満足すること。

●必須試験項目

(1) 経口急性毒性:	LD_{50} ≧ 2,000mg/kg
(2) 皮膚一次刺激性試験:	刺激無し、または、弱い刺激性
(3) 変異原性試験:	突然変異誘起性が陰性であること

皮膚に長時間直接接触する使用が常態として考えられる製品は、更に

(4) 皮膚感作性試験:	陰性であること

の追加確認が必要

補足事項:

本性能判定基準に記載された光触媒製品は、光触媒が塗布、加工された最終製品をさす。

光触媒製品への表示方法、内容については、規格運用委員会が定める事項による。

参考文献

（１）微小粒子状物質曝露影響調査報告書、平成 19 年 7 月、環境省

（２）都市大気環境中における微小粒子・二次生成物質の影響評価と予測（平成 18～20 年度）、
国立環境研究所

参考資料

添付省略

日本企業が有する窒素酸化物削減に関する技術リスト

平成22年3月

財団法人　国際環境技術移転研究センター